

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTERE

Spécialité : Génie de l'Environnement

RENFORCEMENT DU PRETRAITEMENT DE L'EAU DE MER PAR ULTRAFILTRATION

Par

Chahrazad MESLI

Devant le Jury composé de:

D.E. HADJ-BOUSSAD	Professeur, U.S.D. de Blida	Président
H. LOUNICI	Professeur, E.N.P. d'El-Harrach	Examineur
A. KHELIFA	Professeur, U.S.D. de Blida	Examineur
A. AOUABED	Professeur, U.S.D. de Blida	Examineur
W. NACEUR	Professeur, U.S.D. de Blida	Rapporteur

Blida, Décembre 2010

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTERE

Spécialité : Génie de l'Environnement

RENFORCEMENT DU PRETRAITEMENT DE L'EAU DE MER PAR ULTRAFILTRATION

Par

Chahrazad MESLI

Devant le Jury composé de:

D.E. HADJ-BOUSSAD	Professeur, U.S.D. de Blida	Président
H. LOUNICI	Professeur, E.N.P. d'El-Harrach	Examineur
A. KHELIFA	Professeur, U.S.D. de Blida	Examineur
A. AOUABED	Professeur, U.S.D. de Blida	Examineur
W. NACEUR	Professeur, U.S.D. de Blida	Rapporteur

Blida, Décembre 2010

الملخص

المعالجة المسبقة لمياه البحر هي المرحلة الأساسية في عملية تحلية المياه بالتناضح العكسي. وفي هذا الصدد ، العامل الذي يحد من فعالية عملية تحلية المياه هو انسداد أغشية التناضح العكسي ، والذي قد يحدث بأشكال مختلفة (العضوية-لاعضوية، biofouling).

وبالفعل ، فإن توزيع الطبيعة الكيميائية وحجم المواد العضوية من مياه البحر وفقا للفصول المختلفة من السنة ، تؤثر تأثيرا كبيرا على فصل مختلف الحالات في العمليات الكلاسيكية.

في ضوء كل هذه الاعتبارات ، فإن الهدف الأساسي من هذا العمل هو استبدال تنقية مياه البحر بواسطة الامتزاز على البنتونيت المعالجة بال CTAB أو بالتخثير الكهربائي.

الترشيح الفائق لمياه البحر المضاف إليها حمض الدبالية ذو تركيز 5مغ/ لتر ، بواسطة أغشية ذات عتبات مختلفة، 0.5 و 5 كيلو دالتون تسمح بتخفيض جزء كبير من المادة العضوية. وبالمقابل، انخفاض التدفق عبر غشاء 5 كيلو دالتون يبقى مهما جدا.

وبالمثل المعالجة المسبقة لمياه البحر عن طريق الامتزاز بواسطة بنتونيت عضوية- لاعضوية يسمح بإزالة الأحماض الدبالية ، قد تصل عند $pH=5$ إلى قيمة متوسطة تقدر بـ 40 %، لفترة موازنة تقارب 5 ساعات.

في نفس الإطار، التخثير الكهربائي كان الأمثل من أجل تقييم أداء هذه التكنولوجيا لتخفيض كمية الأحماض الدبالية الموجودة في مياه البحر. فعليا لاحظنا انخفاضا في كمية المواد العضوية عن طريق هذه العملية الكهروكيميائية بحوالي 30 %.

في هذه المرحلة، تعزيز الترشيح الفائق عن طريق إحدى هذه التقنيات يكون ضروريا للحد من أثر انسداد الأغشية المستخدمة ولذلك، فإن تطبيق التخثير الكهربائي يبدو أكثر فعالية في الحد من انسداد الأغشية.

يتم اختيار تعزيز الترشيح الفائق من مياه البحر التي تحتوي على الأحماض الدبالية، بواسطة طريقة التخثير الكهربائي، لبساطتها وتأثيراتها البيئية والاقتصادية.

Résumé

Le prétraitement de l'eau de mer constitue l'étape centrale du procédé de dessalement par osmose inverse.

A ce propos, le facteur limitant du procédé de dessalement est le colmatage des membranes d'osmose inverse, pouvant avoir lieu sous différentes formes (inorgano-organique, scaling et biofouling etc.). En effet, la nature chimique et la distribution de la taille de la matière organique de l'eau de mer selon les différentes saisons de l'année, influent considérablement sur la séparation de phase dans les procédés conventionnels.

En tenant compte de toutes ces considérations, l'objectif premier de ce travail est de substituer la clarification de l'eau de mer par une ultrafiltration et augmenter ses performances par le renforcement de cette technique membranaire à l'aide d'une adsorption sur une bentonite pontée au CTAB ou d'une électrocoagulation.

L'ultrafiltration de l'eau de mer dopée avec une solution d'acides humiques à une concentration de 5mg/L, à travers des membranes de différents seuils de coupures 5 et 0.5 KDa, permet un abattement d'une fraction non négligeable de la matière organique. En revanche, la diminution observée du flux de perméation à travers cette membrane reste très importante.

De même, un prétraitement de l'eau de mer par adsorption sur une bentonite modifiée inorgano-organique permet une élimination des acides humiques, pouvant atteindre à pH=5 une valeur moyenne de 40% pour un temps d'équilibre d'environ 5heures. .

Dans la même perspective, une électrocoagulation a été optimisée afin d'apprécier les performances de cette techniques vis-à-vis des acides humiques contenues dans une eau de mer. En effet, un abattement de la matière organique par ce procédé électrochimique d'environ 30% est observé.

A ce stade, un renforcement de l'ultrafiltration par l'une des deux techniques suggérées, à savoir l'adsorption et l'électrocoagulation, s'avère nécessaire pour limiter l'effet du colmatage des membranes d'ultrafiltration utilisées.

Par conséquent, l'application de l'électrocoagulation apparaît légèrement plus efficace pour réduire le colmatage des membranes.

Le renforcement de l'ultrafiltration de l'eau de mer contenant des acides humiques par le procédé d'électrocoagulation est donc retenu pour sa grande simplicité et ses impacts environnementaux et économiques.

ABSTRACT

Pretreatment of seawater is the central step of the reverse osmosis desalination process.

In this regard, the limiting factor of the desalination process is the membrane fouling of reverse osmosis, which may occur in various forms (inorgano-organic, scaling and biofouling etc.). Indeed, the chemical nature and size distribution of organic matter from seawater, according to the different seasons of the year, affect significantly the phase separation in conventional processes.

Taking into account all these considerations, the primary objective of this work is to substitute the clarification of seawater by ultrafiltration and increase its performance by strengthening the membrane technique using an adsorption on a pillared bentonite CTAB or by electrocoagulation.

Ultrafiltration of seawater, spiked with humic acid solution at a concentration of 5mg / L, through membranes of different thresholds of 5 and 0.5 kDa cuts, allows a reduction of a significant fraction of the organic matter. However, the decrease of permeation flux through the membrane is very important.

Similarly, pretreatment of sea water by adsorption on a modified bentonite allows removal of humic acids, up to pH = 5, with an average value of 40% for an equilibration time of approximately 5 hours. .

In a similar perspective, electrocoagulation was optimized in order to assess the performance of this technology vis-à-vis the humic acids contained in seawater. Indeed, a reduction of organic matter by the electrochemical process, about 30%, is observed.

At this stage, enhanced ultrafiltration by one of these two suggested techniques, namely adsorption and electrocoagulation, is necessary to limit the effect of fouling of the used ultrafiltration membranes. Therefore, the application of electrocoagulation appears slightly more effective in reducing membranes fouling.

The strengthening of the ultrafiltration of seawater containing humic acids by the method of electrocoagulation is chosen for its simplicity and its environmental and economic impacts.

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté, réalisé sous la direction de Monsieur M.W, NACEUR, s'est souvent nourri de rencontres, d'analyses et de confrontations que la nature du thème abordé et la nécessité d'en éclaircir les nœuds critiques auront à chaque fois suggéré.

A son terme, je voudrais commencer par remercier Monsieur M.W, NACEUR, Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida, pour avoir accepté d'encadrer ce projet et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de prodiguer, visant à coordonner le travail et dans bien des cas à l'orienter. Mais surtout pour sa patience, sa générosité et l'expression d'une confiance sans cesse renouvelée.

Ce m'est un devoir de remercier également Monsieur D.E Hadj Boussaad, Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance ainsi que l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée : Monsieur H. LOUNICI, Professeur à l'E.N.P d'El-Harrach, Monsieur A. KHELIFA, Professeur à l'U.S.D.B et Monsieur A. AOUABED, Professeur à l'U.S.D.B et Doyen de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur.

Je remercie en même temps les responsables du Département de Chimie Industrielle, M. M. Houari, Chef de Département, M. S. Ouzzane, Chef de Département adjoint chargé de la Recherche et la Post-graduation, M. B. Damardji, Chef de Département adjoint chargé de la Pédagogie, M. H. Khellaf, Président du Comité Scientifique ainsi que tout le corps technique et de soutien du Département.

Enfin, j'exprime mes plus vifs remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire, en particulier Fella, Amina et Sarah.

DEDICACE

A la mémoire de mes chers parents qui ont tant fait pour moi.

A mon mari, mon meilleur ami.

A mes enfants Djihane et Abderrahmane, que j'adore.

A mes beaux parents pour leur éternel soutien et encouragements.

A toute ma famille et ma belle famille.

A tous ceux qui me sont chers.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	13
1. COMPOSITION DE L'EAU DE MER	16
1.1 Espèces inorganiques	16
1.2 Matières organiques	20
2. LES ACIDES HUMIQUES	25
2.1 Introduction	25
2.2 Formes de la MO dans les systèmes aquatiques	26
2.3 Les substances humiques	27
3. LES ARGILES	34
3.1 Définition et origine	34
3.2 Organisation	35
3.3 Critères de classification	36
3.4 Argiles montmorilloniques	37
3.5 Propriétés physico chimiques des argiles	38
3.6 Les argiles pontées	41
3.7 L'adsorption	47
4. L'ELECTROCOAGULATION	53
4.1 Définition de la coagulation	53
4.2 La Matière colloïdale	54
4.3 L'électrocoagulation	56
4.4 Paramètres influençant l'électrocoagulation	64
4.5 Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation	66
4.6 Domaine d'application de l'électrocoagulation	68
5. L'ULTRAFILTRATION	69
5.1 Introduction	69
5.2 Définition et principe de fonctionnement d'une membrane	71

5.3 Les différentes opérations de filtration	72
5.4 Sélection du procédé	74
5.5 Les mécanismes de filtration	75
5.6 Avantages et inconvénients des procédés membranaires	76
5.7 Classification des membranes	77
5.8 Différentes configurations des membranes	78
5.9 Modes de fonctionnement	82
5.10 Sélectivité d'une membrane	86
5.11 L'ultrafiltration	88
5.12 Le Colmatage	89
6. PROCÉDES HYBRIDES	101
6.1 Couplage coagulation et filtration membranaire	102
6.2 Couplage adsorption et filtration membranaire	102
7. METHODE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	104
7.1 Préparation et synthèse des réactifs	104
7.2 Méthodes d'analyse	110
7.3 Abattement de la concentration des acides humiques par adsorption	112
7.4 Les unités expérimentales	113
8. RESULTATS ET DISCUSSIONS	117
8.1 Adsorption des acides humiques par une argile modifiée	117
8.2 Réduction des acides humiques par Electrocoagulation	129
8.3 Réduction des acides humiques par ultrafiltration	137
8.4 Réduction des acides humiques par Les procédés hybrides	143
8.5 Détermination de l'indice de colmatage (MFI-UF)	146
CONCLUSION	149
APPENDICES	
A. Liste des symboles	152
B. Courbes d'étalonnage	154
C. Cinétique d'adsorption	156
D. Flux de perméat	158
REFERENCES	162

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Graphiques et figures

Figure 1.1	Schéma de la taille des matières organiques dans l'eau de mer	21
Figure 1.2	Répartition des matières organiques marines	24
Figure 2.1	Classification des composés organiques	25
Figure 2.2	Fractionnement des SH	29
Figure 2.3	Structure d'acide humique selon Stevenson	32
Figure 2.4	Structure d'acide humique proposé par Grinhut et al.	33
Figure 3.1	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	38
Figure 3.2	Méthode de préparation des argiles pontées	42
Figure 3.3	Classification des isothermes d'après GILES	49
Figure 4.1	Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation	58
Figure 4.2	Proportions (fractions molaires) de produits d'hydrolyse de Al dissous en fonction du pH	60
Figure 4.3	Variation de la concentration de Al^{3+}, H^+, OH^- proche de l'anode	60
Figure 4.4	Variation de la concentration de OH^- et H^+ proche de la cathode	60
Figure 5.1	Membrane sélective	72
Figure 5.2	Différentes opérations de filtration	73
Figure 5.3	Organigramme pour la sélection du procédé membranaire	74
Figure 5.4	Représentation schématique d'une membrane asymétrique	77
Figure 5.5	Module spiralé	80
Figure 5.6	Module à fibre creuse	81
Figure 5.8	Présentation du fonctionnement de la filtration frontale	84
Figure 5.9	Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle	85
Figure 5.10	Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration pression constante et flux constant	86
Figure 5.11	Schématisation des différents mécanismes de colmatage d'une membrane d'UF	91
Figure 5.12	Evolution du flux J avec la pression transmembranaire P_{tm}	92

Figure 5.13	Paramètres influençant le colmatage	95
Figure 5.14	Valeurs repère du SDI	98
Figure 5.15	Détermination graphique du MFI	99
Figure 6.1	Filière de prétraitement conventionnel	101
Figure 7.1	Purification de la bentonite	108
Figure 7.2	Montage d'électrocoagulation	113
Figure 7.3	Schéma du montage pour les essais d'UF en laboratoire	115
Figure 7.4	Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore)	115
Figure 8.1	Spectre DRX de la bentonite brute	117
Figure 8.2	Spectre DRX de la bentonite Na purifiée	118
Figure 8.3	Spectre DRX de la bentonite brute	118
Figure 8.4	Spectre DRX de la bentonite Na purifiée	119
Figure 8.5	Spectre IFTR de la bentonite brute et modifiée	119
Figure 8.6	Abattement des acides humiques à pH=3 et pH=5 (sol synthétique)	121
Figure 8.7	Abattement des acides humiques à pH= 3 et pH=5 (eau de mer)	122
Figure 8.8	% R en fonction de la nature de l'adsorbant (Solution Synthétique + AH)	128
Figure 8.9	% R en fonction de la nature de l'adsorbant (Eau de Mer + AH)	128
Figure 8.10	Solution avant électrocoagulation	130
Figure 8.11	Solution après électrocoagulation	130
Figure 8.12	Electrodes après électrocoagulation	130
Figure 8.13	%R des AH en fonction de la dose du coagulant	133
Figure 8.14	Evolution de la perméabilité hydraulique en fonction de la pression transmembranaire	137
Figure 8.15	Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=1 bar	138
Figure 8.16	Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=2 bars	139

Figure 8.17	Evolution du flux de perméat en fonction du temps,(UF) Mb 0.5, P=2 bars	140
Figure 8.18	Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF) Mb 0.5 et 5 kDa, P=2 bars	140
Figure 8.19	Evolution du flux de perméation en fonction du temps, Mb 0.5kDa	142
Figure 8.20	Evolution du flux de perméation en fonction du temps Mb 0.5kDa,P=2bars	143
Figure 8.21	Evolution du flux de perméation en fonction du temps, Mb 5kDa, P=2bars	144
Figure 8.22	Colmatage de la membrane d'UF	145
Figure 8.23	Représentation de t/V en fonction de V, membrane 5KDa, P=2 bars (UF SEULE)	146
Figure 8.24	Représentation de t/V en fonction de V ,membrane 5KDa, P=2 bars (ASD+UF)	146
Figure 8.25	Représentation de t/V en fonction de V, membrane 5KDa, P=2 bars (EC+UF)	147

Tableaux

Tableau 1.1	Concentration des éléments majeurs présents dans une eau de mer de salinité 35,000 mg.kg-1	17
Tableau 1.2	Concentration moyenne des principaux éléments traces métalliques présents dans une eau de mer	18
Tableau 1.3	Principaux éléments nutritifs dans l'eau de mer	19
Tableau 2.1	Distinction entre acide humique et fulvique	30
Tableau 3.1	Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces	35
Tableau 5.1	Description des modules	82
Tableau 5.2	Différents modèles empiriques de filtration en frontale	94
Tableau 7.1	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer utilisée	104
Tableau 7.2	Composition chimique de l'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141- 90)	106
Tableau 7.3	Composition chimique de la bentonite brute (Roussel)	107

Tableau 8.1 Isotherme d'adsorption de la solution saline+AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=3	124
Tableau 8.2 Isotherme d'adsorption de la solution saline+AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=5	124
Tableau 8.3 L'isotherme d'adsorption de l'eau de mer +AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=3	125
Tableau 8.4 L'isotherme d'adsorption de l'eau de mer +AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=5	125
Tableau 8.5 Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques appliqués aux isothermes	126
Tableau 8.6 Pourcentages de réduction des acides humiques en fonction de la nature de l'adsorbant	127
Tableau 8.7 Pourcentage d'élimination des AH en fonction du pH	129
Tableau 8.8 Effet du pH sur l'EC de solution d'AH pour $t_{ec} = 30$ min d = 1 cm et sans agitation	131
Tableau 8.9 Jar-test pour la solution d'AH pour pH=5	133
Tableau 8.10 Effet du temps d'EC de la solution d'AH, pH =5, d =1 cm	134
Tableau 8.11 Effet de la distance inter électrode sur l'EC de la solution d'AH pour pH= 5, et $t_{ec} = 45$ min	135
Tableau 8.12 Effet de l'agitation sur l'EC de solution d'AH ,pH =5, d=1 cm et $t_{ec} = 45$ min	135
Tableau 8.13 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer avec AH avant et après EC	136
Tableau 8.14 % R des AH en fonction du seuil de coupure de la membrane, P= 2 bars	141
Tableau 8.15 Réduction de l'absorbance des solutions d'eau de mer dopée avec de l'acide humique après traitement	144
Tableau 8.16 Essai UF (eau de mer +AH) membrane 5kDa, P=2bars	148
Tableau 8.17 Essai UF+EC (eau de mer +AH) membrane 5kDa, P=2bars	148

INTRODUCTION

L'Algérie, vaste territoire de 2.381.741 km², aux contrastes géographiques clairement affirmés, appartient à un ensemble de pays où la répartition de l'eau est très inégale, entre une partie du nord où la concentration de population impose une utilisation intensive de cette ressource et une vaste partie du sud, peu peuplée, où la présence d'eau souterraine (parfois importante dans certaines régions) oblige à la maîtrise de techniques de captage et d'adduction adaptées et souvent onéreuses.

Ainsi et pour faire face à une pénurie existante mais en même temps annoncée d'eau, des solutions telles que la réutilisation d'eau et le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres, qui représentent une part importante de l'eau disponible dans notre pays, deviennent des solutions clés, répondant en outre aux exigences du développement durable.

La réutilisation de l'eau est principalement utilisée afin de fournir de l'eau pour l'irrigation, ou les procédés industriels et est seulement considérée comme une méthode indirecte de production d'eau potable. En revanche, le dessalement est en voie de devenir une méthode prépondérante pour la production d'eau potable dans les zones de pénurie en eau douce. Malgré la crise économique, le marché du dessalement est un secteur en constant développement.

Les procédés de dessalement sont principalement issus de deux technologies : les procédés thermiques et les procédés membranaires. La première usine de dessalement d'eau saumâtre par osmose inverse a vu le jour à la fin des années 60. Les décennies suivantes ont vu le développement de nouveaux matériaux membranaires, et des membranes d'osmose inverse ont alors été utilisées pour le dessalement des eaux de mer.

Un inconvénient important des membranes d'osmose inverse est cependant leur hypersensibilité au colmatage, en particulier le colmatage par les colloïdes, les matières organiques et les microorganismes, constitutifs d'un biofilm.

En conséquence, le prétraitement avant osmose inverse, qui a pour but de réduire le potentiel de colmatage de l'eau à traiter et de fournir une qualité satisfaisante d'eau prétraitée, est nécessaire afin de mettre en œuvre avec succès les procédés de dessalement d'eau de mer.

Le prétraitement conventionnel, largement utilisé dans les usines de dessalement actuellement en opération, est basé sur des séparations physico-chimiques (coagulation/floculation, décantation, filtration en profondeur...). Ce type de prétraitement peut subir une variation de qualité d'eau d'alimentation, pendant des orages ou des blooms algaux, induisant ainsi à une plus grande consommation de réactifs chimiques, une dépense énergétique relativement élevée et peut affecter considérablement l'opération d'osmose inverse, par un colmatage plus rapide et plus sévère des membranes.

Du fait de la baisse du prix des membranes et de la dégradation constante de la qualité des ressources en eau, le prétraitement par procédé membranaire à basse pression, trouve de plus en plus sa place dans les étapes de prétraitement avant osmose inverse.

Parmi les procédés membranaires à basse pression, l'ultrafiltration (UF) est préférentiellement utilisée pour le prétraitement avant osmose inverse : les membranes d'UF représentent probablement le meilleur compromis entre abattement des contaminants particuliers (sélectivité) et productivité de perméat (perméabilité).

L'inconvénient principal du prétraitement par un procédé membranaire repose sur la capacité d'une membrane à retenir les espèces 'colmatantes' de l'eau brute, et de ce fait, à se colmater elle-même.

La technique de filtration des effluents par les membranes est utilisée dans les opérations de séparation et de concentration. Elle permet d'obtenir une eau prétraitée standard et de très bonne qualité.

Dans cet esprit, ce travail est orientée vers l'étude de deux procédés hybrides: l'adsorption couplée à l'ultrafiltration d'une part et l'électrocoagulation couplée à l'ultrafiltration d'autre part, avec pour objectif d'améliorer les performances de la membrane d'UF et par la suite celles de la membrane d'osmose inverse.

Le travail développé dans ce mémoire consiste ainsi à étudier :

- Les interactions entre la matière organique et la membrane d'UF, en présence de coagulants et d'adsorbants ainsi que les effets du renforcement sur les performances de la membrane d'UF.
- L'influence de différentes conditions opératoires lors de la mise en oeuvre de ces procédés hybrides.

Dans le premier chapitre, la composition de l'eau de mer, mélange complexe d'espèces inorganiques et organiques, est décrite. Les deuxième et troisième chapitres sont consacrés respectivement aux acides humiques et à l'étude et aux mécanismes d'adsorption d'une bentonite algérienne modifiée.

Le procédé d'électrocoagulation est présenté au quatrième chapitre alors que le chapitre suivant aborde le prétraitement par procédés membranaires, avec un intérêt plus particulier porté à l'ultrafiltration.

Enfin, les principaux résultats obtenus aux cours d'essais en laboratoire sur les performances des procédés hybrides, sont synthétisés et des perspectives de développements futurs sont proposées.

A ce propos, une comparaison entre les deux procédés hybrides, sous différentes conditions opératoires, a été effectuée. Les essais de laboratoire à l'échelle pilote ont été conduits d'une part avec une eau de mer synthétique et d'autre part avec une eau de la mer Méditerranée, de la région de Bou Ismail (à 50 Km à l'ouest d'Alger).

CHAPITRE 1

COMPOSITION DE L'EAU DE MER

Le terme d'eau de mer regroupe l'eau salée des mers et des océans à la surface de la terre. L'existence des sels dans l'eau de mer modifie les caractéristiques de cette dernière.

Les sels de mer proviennent principalement des roches : les cations de la surface des sols et les anions de l'intérieur des terres.

L'eau de mer est un milieu vivant, qui véhicule d'une part des matières minérales et d'autre part des organismes vivants souvent microscopiques. En pleine mer, le plancton prédomine. Près des côtes, la teneur en sable augmente, variant selon les courants et la profondeur des fonds. La pollution par des rejets urbains ou industriels peut devenir prépondérante.

Les paragraphes suivants présentent la composition de l'eau de mer : un ensemble complexe d'espèces inorganiques et organiques

1.1. Espèces inorganiques

1.1.1. Constituants majeurs

En 1819, Marcet fait analyser des eaux de mer provenant de diverses parties du domaine océanique et remarque que si les spécimens diffèrent les uns des autres par leur teneur globale en sel, ils contiennent tous les mêmes ingrédients, et dans des proportions identiques les uns par rapport aux autres.

Plusieurs décennies plus tard, Maury (1855) et Dittmar (1884) affirment comme une règle générale que les constituants de l'eau de mer sont aussi constants que ceux de l'atmosphère, hors éléments polluants apportés par l'activité humaine. Cette propriété est évoquée sous l'appellation de « principe de Marcet », tandis qu'en français l'expression « loi de Dittmar » est plus volontiers utilisée.

Plus de 92 éléments naturels ont été analysés et détectés dans l'eau de mer. En pratique, on retient comme constituants principaux ceux qui sont présents en concentration supérieure à 1 mg.kg-1. Ils sont énumérés dans le tableau I-1.

Tableau 1.1 Concentration des éléments majeurs présents dans une eau de mer de salinité 35,000 mg.kg-1 (Copin-Montégut, 1996) [1]

Constituant	Concentration (mg.kg ⁻¹)
Na ⁺	10 770
Mg ²⁺	1 290
Ca ²⁺	412,1
K ⁺	399
Sr ²⁺	7,9
B _{total}	4,5
Cl ⁻	19 354
SO ₄ ²⁻	2 712
HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	118-146
Br ⁻	67,3
F ⁻	1,3

Le tableau 1.1 appelle les remarques suivantes :

- L'ensemble des éléments cités représente plus de 99,9 % de la masse totale de substances dissoutes dans l'eau de mer.
- Le nombre de chiffres significatifs varie suivant la précision avec laquelle chaque élément a pu être dosé.
- Le bore est sous forme d'acide borique B(OH)₃, acide faible dont le degré de dissociation est dépendant des variations naturelles du pH, mais la somme (acide borique + borate) est constante.
- Les ions hydrogénocarbonate et carbonate sont dépendants de la réaction acide-base $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Mais, contrairement au bore, leur somme varie légèrement du fait de l'implication du carbone dans les processus biologiques. D'après [1], les plus faibles sommes (HCO₃⁻ + CO₃²⁻) correspondent aux eaux superficielles de l'Atlantique équatorial et les plus fortes aux eaux profondes du Pacifique Nord.

La masse totale des éléments prise en compte atteint $35,15 \text{ g.kg}^{-1}$ environ, alors que la salinité nominale est $35,000 \text{ mg.kg}^{-1}$.

De même, la teneur en chlore est de $19,354 \text{ g.kg}^{-1}$ alors que la chlorinité d'une eau de salinité 35 est de $19,374 \text{ mg.kg}^{-1}$. Ces différences sont dues aux définitions opérationnelles de la salinité et la chlorinité.

La composition et la concentration des sels des océans sont constantes. La plupart des autres substances ne le sont pas, leur concentration peut varier selon la topologie et la profondeur de l'eau.

1.1.2 Les éléments traces métalliques

Les « éléments traces métalliques » (ETM) sont définis comme les éléments métalliques présents avec une concentration d'environ ($10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}$) en masse, ou moins, le tableau 1.2 présentant les principaux éléments traces métalliques dans l'eau de mer.

Tableau 1.2 Concentration moyenne des principaux éléments traces métalliques présents dans une eau de mer (Brown et al. 1997) [2]

Constituant	Concentration ($\times 10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}$)
Titane, Ti	1
Zinc, Zn	0,5
Nickel, Ni	0,48
Aluminium, Al	0,4
Chrome, Cr	0,3
Cadmium, Cd	0,1
Cuivre, Cu	0,1
Fer, Fe	0,055
Manganèse, Mn	0,03
Plombe, Pb	0,002
Mercure, Hg	0,001

1.1.3. Les éléments nutritifs

Le carbone est un élément essentiel à la vie sur terre. Cependant, du fait de la prédominance du dioxyde de carbone parmi les gaz dissous, la disponibilité du

carbone dissous n'est généralement pas considérée comme un facteur limite pour l'assimilation biologique, et le carbone n'est donc pas classifié comme un nutriment.

Le terme d'« éléments nutritifs » comprend donc principalement le nitrate (NO_3^-) et l'ammoniac (NH_4^+), le phosphore sous forme phosphate (PO_4^{3-}) et le silicium tel que la silice (SiO_2).

Les nutriments sont les fertilisants essentiels pour les plantes et les algues de mer. Ils sont utilisés par les phytoplanctons, cellules végétales de taille d'un à quelques centaines de microns qui dérivent à la surface des océans et photosynthétisent des hydrates de carbone, de l'oxyde de carbone et de l'eau.

Tableau 1.3 Principaux éléments nutritifs dans l'eau de mer (Brown et al. 1997)

Eléments nutritifs	Espèces dissoutes possibles	Concentration (mg kg^{-1})
Azote	N_2 , NO_3^- , NH_4^+	11,5
Silicium	Si(OH)_4	2
Phosphore	HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2PO_4^-	0,06

- L'azote, le nitrate et l'ammoniac

Il est nécessaire de distinguer l'azote sous forme gaz (N_2) et l'azote sous forme d'ions nitrate (NO_3^-), le nutriment. L'azote gazeux est rarement utilisé dans des procédés biologiques marins.

L'eau de mer contient environ 11 mg.kg^{-1} d'azote gazeux (N_2), alors que la concentration totale d'azote moyenne est de $11,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Le nitrate constitue donc une petite fraction de l'azote total.

Il est dérivé de la décomposition des matières organiques sur terre et est fourni aux océans par les rivières. La pluie fournit également une petite quantité de nitrate produit par la combinaison d'azote et d'oxygène atmosphériques dans la décharge des éclairs, et partiellement aussi la retombée de la pollution industrielle. L'ammoniac (NH_3) est formé pendant la décomposition bactérienne des matières organiques et il est excrété par le zooplancton. L'ammoniac est présent dans l'eau de mer principalement sous la forme d'ions ammonium, NH_4^+ . Il est ultimement

oxydé en nitrate, mais il peut être utilisé par les phytoplanctons comme un nutriment et il est la seule source d'azote pour de nombreuses bactéries vivantes libres.

Aucun effet de la température de l'eau de mer n'a été observé sur la quantité de nitrate.

- Le silicium

Il est utilisé pour créer les squelettes des plantes planctoniques (diatomées) et les animaux (radiolaires). Il est utilisé comme formule SiO_2 pour les deux formes du silicium, solide et dissoute. La concentration du silicium dans l'eau de mer est d'environ 2 mg.kg^{-1}

- Le phosphore

Il est essentiellement présent dans l'eau de mer sous forme d'ions phosphate (PO_4^{3-}). La concentration totale du phosphore dans l'eau de mer est d'environ $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$. Le phosphate est utilisé pour former les tissus souples des organismes.

1.2. Matières organiques

L'océan est le réservoir principal du carbone organique sur terre dont la plupart est sous la forme de matière organique dissoute et principalement de molécules à faible poids moléculaire. Seulement 1% du carbone organique est de la matière organique particulaire (Benner et al. 1997). Environ 75 % du carbone organique dissous est de la matière organique dissoute de faible poids moléculaire.

La matière organique dans l'eau de mer est plus difficile à analyser du fait de sa concentration plus faible que celle des éléments minéraux ; les différentes formes constituant cette matière organique sont de ce fait difficiles à isoler. Une procédure largement utilisée pour séparer les matières organiques dissoutes des fractions particulaires est une filtration à travers une membrane ayant des pores de $0,2$ à $1,0 \mu\text{m}$. Le plus souvent, une membrane avec des pores de $0,45 \mu\text{m}$ est utilisée (Baldock et al. 2004). [3]

Il est cependant possible de séparer les matières dissoutes des matières organiques particulaires. Les matières organiques dissoutes sont constituées de polysaccharides ($2,5-25 \text{ mgL}^{-1}$), d'oses ($0,25-0,75 \text{ mgL}^{-1}$), d'acides aminés ($50-200 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$), d'acides organiques ($5-50 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$) et aromatiques ($< 1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$), d'acides gras ($1-20 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$). Les matières particulaires, quant à elles, sont principalement constituées d'animaux et végétaux et de leurs résidus.

L'eau de mer côtière, comme de nombreux milieux naturels, est de nature et de composition variable dans le temps comme dans l'espace ; c'est une caractéristique que l'on doit avoir présente à l'esprit lorsque l'on souhaite caractériser ce fluide ou en examiner les effets sur une réaction ou tout autre phénomène

La figure 1-1 donne une représentation très schématique et simplifiée de la gamme de taille et des types de matières organiques dans l'eau de mer. La concentration des matières organiques dissoutes et particulaires dépend de la profondeur de l'océan (l'eau de mer surfacique a une concentration plus élevée que l'eau en profondeur).

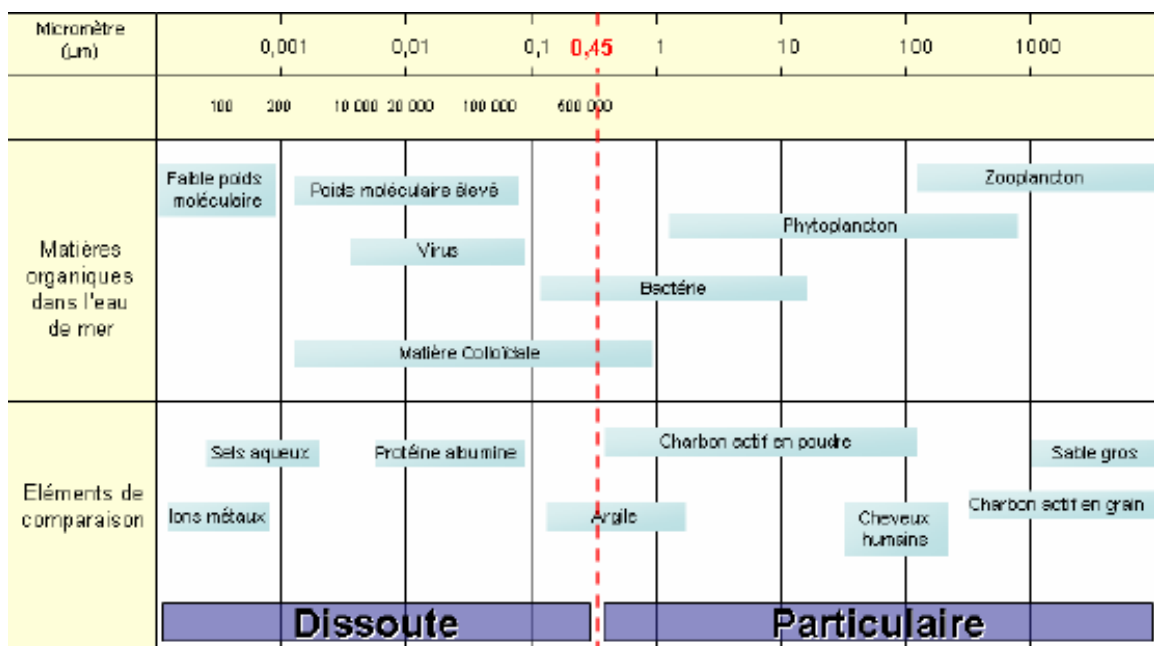


Figure 1.1 Schéma de la taille des matières organiques dans l'eau de mer

1.2.1 Matières organiques dissoutes

La matière organique dissoute (MOD) est un mélange complexe de molécules d'origines diverses trouvées dans l'eau de mer. La concentration de chaque molécule est très faible, mais on peut trouver dix milliers de molécules différentes dans l'eau de mer.

Grâce au grand volume des océans, ceux-ci sont considérés comme un réservoir majeur des matières organiques non vivantes. Le carbone organique dissous est un facteur important dans le cycle du carbone et la chaîne alimentaire marine. Il influence la pénétration de la lumière, l'échange de gaz à la surface de l'océan, la disponibilité des métaux traces et les nutriments pour les organismes. Le phytoplancton est une source primaire de la MOD.

Les méthodes d'analyse spectrophotométrique indiquent que l'hydrate de carbone représente une large fraction de MOD dans l'eau de mer, en particulier des grands polymères marins qui sont considérés comme riches en hydrate de carbone. L'hydrate de carbone peut être divisé en deux fractions : les polysaccharides et les monosaccharides.

Dans l'eau de mer surfacique, l'hydrate de carbone est principalement trouvé sous forme de polysaccharides, alors que dans l'eau de mer profonde les monosaccharides sont prédominants.

Les substances humiques représentent environ 5-25 % et 15-25 % du COD respectivement dans l'océan surfacique et dans l'océan profond (Brown et al, 1994) [4].

1.2.2 Matières organiques particulières

Les matières particulières dans l'eau de mer peuvent être classifiées selon leur taille. Dans l'eau de mer surfacique, la plupart d'entre elles sont d'origine biologique. Les plus petites particules (moins de 1 μm jusqu'à quelques dizaines de μm) se composent de bactéries et de cellules algales, d'autres détrit

organiques fins, et des particules inorganiques particulièrement des minéraux d'argile et des composés hydratés insolubles tels que $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La gamme de taille allant de quelques dizaines à quelques centaines de μm comporte des grands détritiques et des agglomérats fécaux, produits de l'agrégation biologique.

- Phytoplanctons

Le phytoplancton ou « plancton végétal » est un organisme autotrophe microscopique qui vit dans les océans. Il est le composé premier de la chaîne alimentaire marine. Il obtient l'énergie lumineuse par photosynthèse, c'est-à-dire qu'il utilise les nutriments et le carbone sous forme de CO_2 dissous présent dans l'eau de mer. Selon le processus de photosynthèse, le phytoplancton produit la matière organique carbonée et l'oxygène présent dans l'atmosphère.

Le phytoplancton peut être classifié selon sa taille : picophytoplancton (0,2-2 μm) à microphytoplancton (20-200 μm) et larges dinoflagellés et diatomées. La quantité et le type de biomasse planctonique dépend également de la saison [Bresnan et al. (2009)]

- Agrégation biologique

Il existe des agrégats facilement visibles appelés « neige marine » (> 0,5 mm). Deux hypothèses sont proposées pour expliquer la formation des macroagrégats qui décantent rapidement pendant les blooms de phytoplancton : l'agrégation due à la collision entre des cellules de phytoplancton et celle due à la présence de particules exopolymères transparentes (PET), particules formées par le polysaccharide excrété par le phytoplancton.

En **conclusion** et selon la littérature, une eau de mer est composée à plus de 99,9 % en masse d'éléments inorganiques, dont principalement le chlorure et le sodium. La matière organique représente moins de 0,1 % de la masse totale (Figure I-4). la plupart des matières organiques marines (environ 75 %) sont sous forme de carbone organique dissous de faible poids moléculaire. Ces molécules organiques traversent une membrane de seuil de coupure supérieur à 1000 Da.

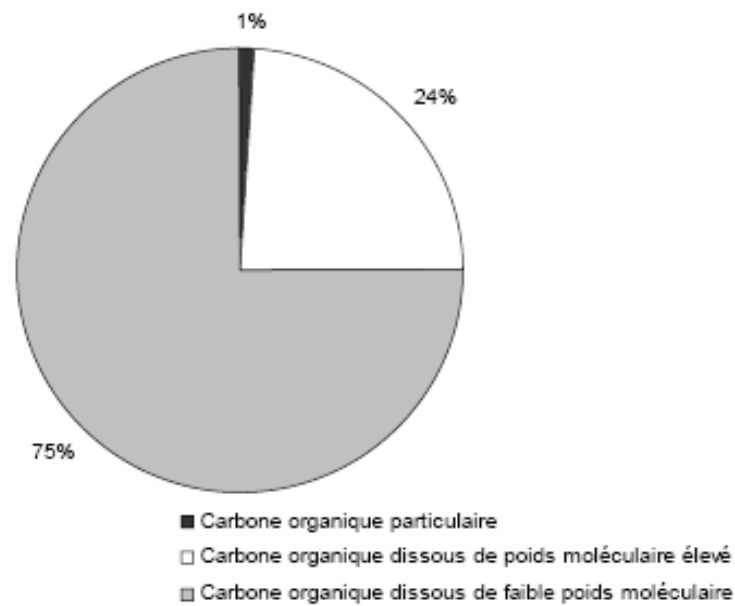


Figure 1.2 Répartition des matières organiques marines

L'origine des matières organiques dissoutes est principalement la production biologique par des planctons et des bactéries. De plus, la concentration de la matière organique dissoute dépend de la profondeur de l'eau. La matière organique dissoute présente dans l'eau de mer est essentiellement composée d'hydrate de carbone sous forme de polysaccharide, biodégradable. L'eau de mer contient aussi des éléments nutritifs utilisables pour un développement de micro-organismes.

CHAPITRE 2 LES ACIDES HUMIQUES

2.1 Introduction

Les matières qui se trouvent dans les eaux naturelles peuvent être dissoutes aussi bien que particulaires et peuvent être inorganiques ou organiques. Sur le plan organique (Figure 2.1 [5]), les structures présentes dans les eaux naturelles couvrent un large éventail de tailles allant des simples monomères libres aux agrégats et grosses particules en passant par les macromolécules et les substances dites colloïdales. Les matières organiques regroupent des particules vivantes (microorganismes) et des matières inertes principalement représentées par les matières humiques.

Dans l'environnement, la MO peut être divisée en deux classes principales :

- La matière non humique telle que sous-produits microbiens (protéines, polysaccharides, acides nucléiques, etc.) et la MON colloïdale (sucres aminés relativement polaires) [6]
- Les substances humiques SH ou polyhydroxyaromatiques [7], qui sont macromoléculaires, [8].

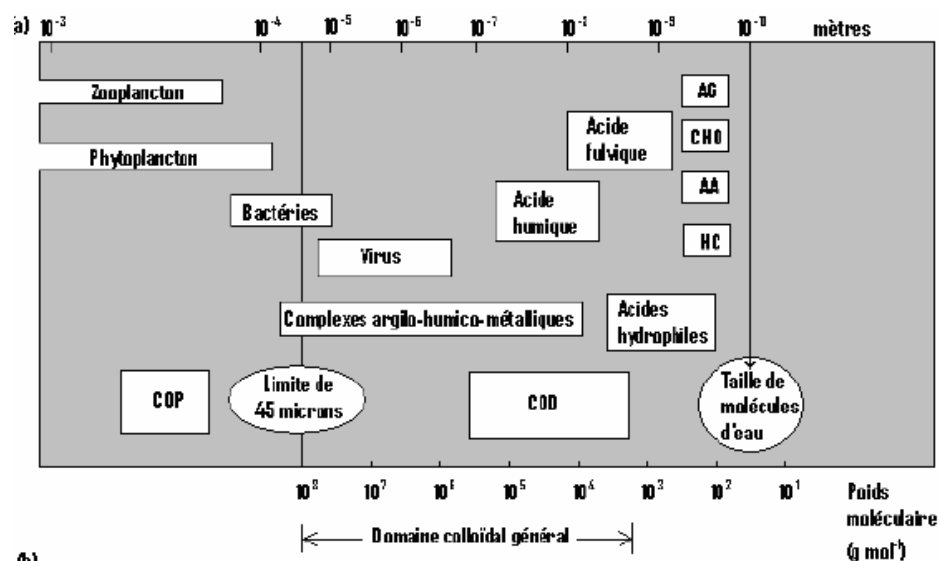


Figure 2.1 Classification des composés organiques

Dans un environnement aquatique, la MO résulte des différentes étapes de la décomposition des résidus végétaux ou animaux, sous l'effet d'une activité microbienne, des produits de la photosynthèse des organismes aquatiques et des cadavres d'organismes aquatiques [9,10]. D'autres sources possibles sont les apports atmosphériques et ceux d'origine anthropique, comme les rejets et les eaux usées [11].

Les concentrations en matières organiques (MO) présentent de fortes variations en fonction de la nature du milieu (eaux de surface, eaux souterraines), des zones climatiques et des saisons.

Les eaux salées telles que des eaux saumâtres et des eaux de mer, ont des caractéristiques très différentes des eaux douces, c'est-à-dire, une concentration en sels très élevée et une concentration en matières organiques très faible.

2.2. Formes de la MO dans les systèmes aquatiques

Les matières organiques sont subdivisées en deux catégories :

- Les matières organiques particulaires (MOP ou COP pour carbone organique particulaire) définies comme des substances retenues sur un filtre de porosité 0,45 μm en acétate de cellulose. Les MOP regroupent les microorganismes et les complexes argilo humiques. D'un point de vue général les MOP constituent une faible proportion des MO.
- Les matières organiques dissoutes (MOD ou COD pour carbone organique dissous) sont définies comme les substances organiques passant à travers le filtre de porosité 0,45 μm . La MO particulaire correspond aux débris de grande taille jusqu'à 1 mm, la fraction particulaire fine correspondrait aux débris de 1 mm jusqu'à 53 μm et celle très fine de 53 μm jusqu'à 0,45 μm , selon Hope cité par Cotrim [12].

Elles regroupent les matières humiques au sens large et autres biopolymères naturels et les composés simples de types sucres et acides aminés pour les principaux.

D'autres chercheurs (Guo et al. 2003) [13] proposent une catégorie supplémentaire. En effet, ils scindent les MOD en deux sous catégories :

- Les matières organiques colloïdales (MOC), molécules passant à travers un filtre de 0,45 µm mais retenues par une membrane de seuil de coupure 1 KDa
- Les matières organiques dissoutes (MO D), molécules que l'on retrouve dans le perméat de la solution filtrée sur membrane de 1 KDa.

2.3. Les substances humiques

Les ingénieurs du traitement des eaux potables font classiquement appel aux termes de matières humiques ou substances humiques pour désigner dans leur globalité les matières organiques dissoutes des eaux naturelles, constituants organiques complexes qui apportent cette coloration brunâtre aux eaux superficielles.

Les SH représentent la plus large proportion (40-90%) de MON se trouvant dans les sols et les environnements aquatiques. La teneur humique d'eaux douces de surface se range de 0,1 à 50 mg L⁻¹ en tant que COD, et pour les eaux d'océans la teneur varie de 0,5 à 5 mg L⁻¹ à la surface. Une part de la teneur humique est sous la forme de matière en suspension, en tant que particules soit organiques soit inorganiques enrobées organiquement).

Pour les spécialistes de ce domaine, l'appellation de « substances humiques» fait référence à un protocole d'extraction parfaitement défini. En 1981, les chercheurs de l'USGS (United States Geological Survey) de Denver proposent un protocole d'extraction sur résine XA D-8 (résine macroporeuse non ionique de type ester acrylique) pour isoler les substances humiques des eaux naturelles. Ce protocole d'extraction reste aujourd'hui considéré par une large part de la communauté scientifique comme la méthode de référence. Les substances humiques sont alors définies comme la fraction de M O D adsorbée à pH acide sur la résine XA D-8 et désorbée par la soude 0,1N (Thurman et Malcolm 1981).[14]

Cette fraction est séparée de la fraction hydrophile non adsorbée (dite "non humique") dans des conditions qui vérifient la rétention à 50 % d'un composé présentant un facteur de capacité k' égal à 100.

Les substances humiques extraites ont été définies comme des matières hydrophobes, les substances non humiques comme des matières hydrophiles. Cette distinction hydrophobe/hydrophile que l'on pourra qualifier d'arbitraire repose néanmoins sur un critère de solubilité.

Ce protocole permet généralement d'extraire de 40% à 60 % des M O D, suivant la nature de la ressource (Leenheer 1981, Thurman et Malcolm 1981, Martin-Mousset et al., 1997).

Les substances humiques peuvent être scindées en acides humiques et acides fulviques. Cette séparation est obtenue par précipitation des acides humiques à pH 1, la fraction soluble à ce pH représentant les acides fulviques. Ces derniers constituent l'essentiel des substances humiques.

Par définition on retiendra que la dénomination de substances humiques fait référence à la fraction de M O D (préfiltration sur membrane de porosité 0,45 μm) adsorbée à pH acide sur la résine X A D-8, la matrice organique non retenue étant alors définie comme « non humique ». Les études structurales menées sur ces substances humiques et non humiques ont montré à une échelle macroscopique qu'elles présentaient des propriétés structurales voisines, la communauté scientifique utilisant alors le terme de matières humiques pour les désigner dans leur globalité.

Le protocole d'extraction proposé plus récemment par Leenheer et al. (2000) [15] définit aujourd'hui les matières humiques comme la fraction de M O passant au travers d'un sac de dialyse de porosité 3500 Da, la fraction retenue étant désignée par le terme de colloïdes.

2.3.1 Classification des substances humiques

D'après la classification d'Oden (1919) [16] les substances humiques se divisent généralement en quatre fractions principales selon leur solubilité :

- Les acides humiques solubles dans une base forte et insolubles dans un acide fort ($\text{pH} < 2$), ils sont solubles dans les alcools.
- Les acides fulviques solubles à la fois dans un acide fort et une base forte [17]
- Les acides humatomélaniques solubles dans une base forte et insolubles dans un acide fort ($\text{pH} < 2$), ils sont solubles dans les alcools.
- Les humines (de couleur noire) insolubles dans une base forte.

La solubilité de ces fractions est fortement liée au poids moléculaire, complexité de ramification structurale, polarité moléculaire et composition chimique [18]. Même les AH sont fractionnés en deux groupes :

- AH marrons ou bruns.
- AH gris

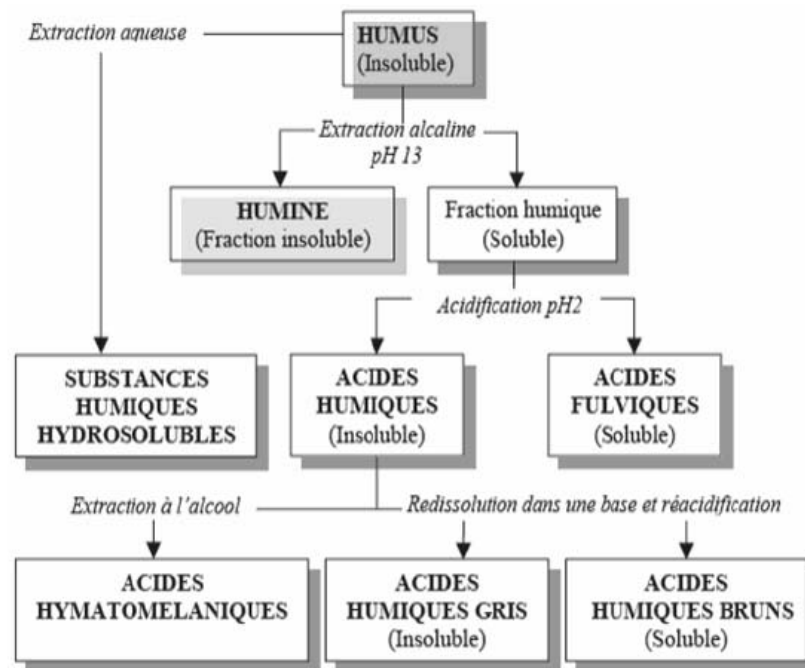


Figure 2.2 Fractionnement des SH [19]

Les principales fractions, humiques et fulviques, ainsi définies ne sont le résultat que d'une procédure conventionnelle de séparation. La différenciation structurale entre les acides humiques et les acides fulviques repose sur la masse moléculaire, la composition élémentaire, les groupements fonctionnels et la distribution de l'oxygène (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Distinction entre acide humique et fulvique [20,21]

Propriétés		Acide fulvique	Acide humique
Masse moléculaire (dalton)		>10 000	10.000-100. 000
Composition élémentaire (%)	C	40-50	53
	O	40-50	32-36
	H	3-7	5,8
	N	0,8-4,3	5
	S	0,1-3,6	0-5
Distribution de l'oxygène (%)	Carboxylique	55-56	25-45
	Phénolique	10-30	10-20
	Alcoolique	10-15	10-15
	Carbonylique	5-10	10-25
	Méthoxylique	1-2	1-2

La présence de carbone et d'azote est plus élevée dans les AH que dans les AF. Inversement, la fraction fulvique contient plus d'oxygène. Le rapport O/C permet de différencier les AH (O/C = 0,5) des AF (O/C = 0,7). Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation [22].

2.3.1.1 Les acides fulviques

Les acides fulviques sont considérés comme des polymères macromoléculaires, ayant une couleur jaune en solution. Ils possèdent un taux de carbone relativement faible. L'oxygène, présent sous forme de groupes fonctionnels responsables d'une acidité élevée, est en abondance [23]. Le rapport atomique O/C est environs de 0,7. Ils sont formés de composés phénoliques à faible poids moléculaire, liés à des polysaccharides [24]. Les acides fulviques seraient considérés à la fois comme précurseurs et produits métaboliques des acides humiques.

2.3.1.2 Les acides humiques

Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, hydrophobes, chargés négativement, de couleur noire à brune foncée, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Ils sont riches en carbone mais moins riches en oxygène [25] (le rapport atomique O/C est environ de 0,5 [26]).

Il existe deux groupes d'acides humiques à propriétés différentes [27] :

- Les acides humiques "jeunes": encore peu polymérisés, proches des acides fulviques qui sont peu résistants à la biodégradation microbienne ;
- Les acides humiques "évolués"; à grosse molécule et à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales (acides humiques gris). Ils sont résistants à la biodégradation microbienne.

2.3.1.3 Les humines

Les humines ressemblent beaucoup aux acides humiques mais diffèrent seulement par le fait qu'elles se trouvent en association très étroite avec les matériaux inorganiques traduisant la non solubilité dans toute la gamme du pH [28]. Il s'agit d'une fraction importante à la fois par la masse de carbone organique et par son rôle dans le cycle biogéochimique du carbone.

L'humine représente souvent plus de 50% du carbone organique des sols et plus de 70% du carbone organique des sédiments non consolidés.

2.3.2 Structure des acides humiques

Les substances humiques peuvent être retrouvées partout dans la nature et elles influencent l'environnement par leurs caractéristiques structurales et chimiques. Malgré plusieurs décennies de recherche, la structure des substances humiques reste jusqu'à présent mal définie. Les connaissances actuelles se

limitent à des études comportementales, à des hypothèses de structure de ces composés et reste l'un des aspects les moins connus [29].

Le point commun à toutes les SH, indépendamment de leurs origines, est la complexité de leurs structures, ce qui ne permet pas de les rattacher à aucune des classes biochimiques habituelles [30]. Le caractère très hétérogène des SH lié à l'existence de réseaux moléculaires complexes enchevêtrés avec de nombreuses liaisons covalentes variées explique leur résistance à la biodégradation

La matière organique (MO) est une composante essentielle des milieux terrestres et aquatiques, mais dont l'origine et la composition restent propres à chaque environnement.

La richesse de cette répartition souligne les multiples possibilités de cette matrice organique à réagir ainsi que les nombreux mécanismes la régissant. Cependant, toute matière organique est basée sur une architecture de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore.

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition des SH. De part leur nature organique, les SH sont composées de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O). A titre d'exemple, la Figure 2.3 montre la structure modèle de l'acide humique selon Stevenson [31], qui est généralement la plus citée et permet de donner une idée sur la complexité structurale de ce type de molécule.

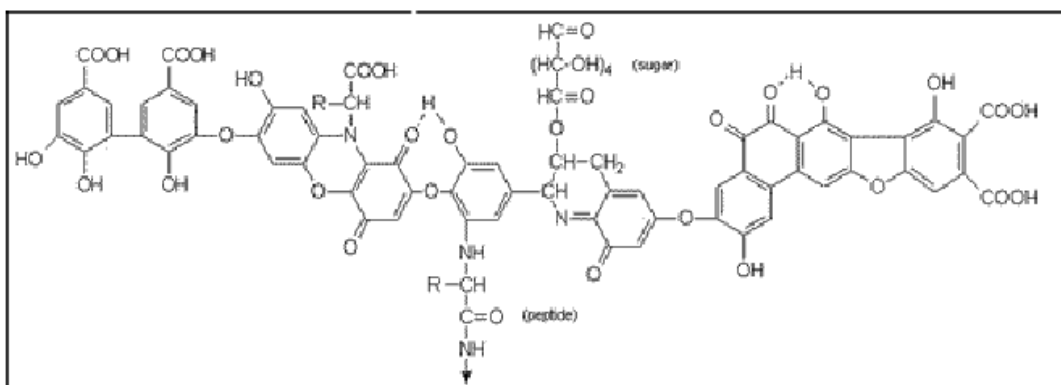


Figure 2.3 Structure d'acide humique selon Stevenson (1982) [31]

Récemment, Grinhut et al.[32] sont arrivés à proposer un nouveau modèle de structure de l'acide humique (figure 2.4), en se basant sur un grand ensemble de données de littérature et des informations tirées par les différentes techniques d'analyse à savoir la RMN, le CG-MS, l'analyse élémentaire et la spectroscopie fluorescence.

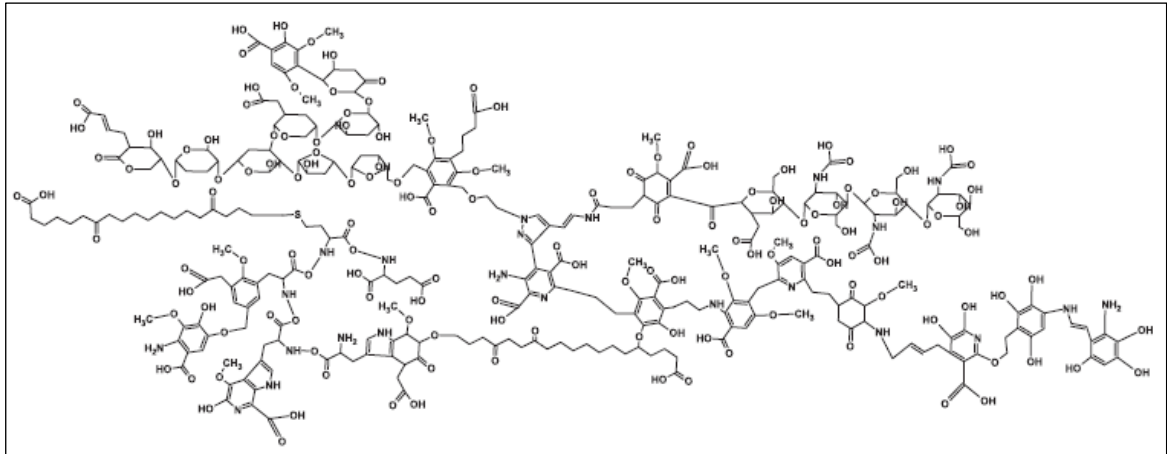


Figure 2.4 Structure d'acide humique proposé par Grinhut et al. (2007)

Conférant des teintes jaunâtre ou brunâtre à l'eau et contribuant à sa turbidité, les composés humiques se situent près de la limite inférieure du domaine colloïdal. En effet, leur taille est estimée à 0,47 ou même 10 nm [33,34].

Les masses moléculaires des SH sont, en général, inférieures à $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ [35,36,37], mais une faible partie (10% de la matière humique) se présentant sous forme colloïdale aurait une masse moléculaire supérieure à $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ allant jusqu'à $250.000 \text{ g mol}^{-1}$ [38] ou même $300.000 \text{ g mol}^{-1}$.

CHAPITRE 3

LES ARGILES

3.1 Définition et origine

Il n'existe pas de définition unique du terme "argile". Le mot "argile" englobe en réalité deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 microns. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille.

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Généralement, les minéraux argileux sont des roches silicatées en feuillets (phyllosilicates) hydratés de petite taille, qui montrent une grande diversité d'organisation [39] et qui existent en abondance dans la nature en couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre.

Les minéraux argileux résultent soit de l'altération physique, c'est-à-dire de la désagrégation d'une roche préexistante (minéraux primaires), soit de l'altération chimique (minéraux secondaires). Dans ce cas, ils sont formés par transformation d'un minéral (minéraux transformés) ou par précipitation à partir d'une solution (minéraux néoformés) [40,41].

Les argiles peuvent être trouvés à l'état dispersé ou floclé, et hydraté et déshydraté [42]. Leur formation est le résultat tardif d'un certain nombre d'altérations physiques, chimiques et biologiques, qui affectent les roches massives jusqu'à ce qu'on appelle le complexe d'altération.

Il existe trois modes de formation des minéraux argileux, issus de mécanismes différents:

- Sur les conditions d'altération au niveau de la région source;
- Sur les conditions de transport;
- Sur les conditions géochimiques environnementales [43,44]

3.2. Organisation

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, Ils sont ainsi constitués par un empilement de feuillets. Le tableau 3.1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles.

Tableau 3.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces [45] (*Jasmond et Lagaly, 1992*),

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T=couche de tétraèdre O=couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidelite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div>

On distingue 4 niveaux d'organisation:

- les plans, constitués par les atomes;
- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, formés par une combinaison de plans;
- les couches, correspondant à des combinaisons de feuillets;
- le cristal, résultat de l'empilement de plusieurs couches.

L'empilement des feuillets est formé par un arrangement de deux types de couches : l'une tétraédrique (T) à base de silice, et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'Aluminium ou Magnésium.

3.3. Critères de classification

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants (Tableau.3.1):

- la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1);
- le type de cations dans l'octaèdre;
- la charge de la couche;
- le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.[46].

Chaque groupe minéralogique se caractérise par une structure particulière en couches avec divers matériel remplissant l'espace interfoliaire. Ce dernier, dit distance basale, est l'espace séparant 2 feuillets. Le plus souvent, il contient des cations, des hydroxydes ou des groupes hydroxylés [47]. Par conséquent, les réflexions basales identifiées par DRX donnent une indication du minéral présent dans l'échantillon.

Les trois structures principales sont:

- Les minéraux T/O ou 1/1 avec un espace basal de 7Å (kaolinite);
- Les minéraux T/O/T ou 2/1 avec un espace basal de 14 à 15Å pour les smectites et les vermiculites;
- Les minéraux T/O/T/O ou 2/1/1 avec un espace basal de 14Å (chlorite).

3.4. Argiles montmorilloniques

3.4.1. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, d'importants gisements sont localisés à Mzila (Mostaganem) et Hammam Bougrara (Maghnia).

3.4.2. Structure de la montmorillonite

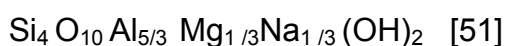
Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques

La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite.

Les feuillets élémentaires de la Montmorillonite sont constitués d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques.

La figure 3.1 montre la structure détaillée. Les sommets des octaèdres sont constitués de quatre atomes d'oxygène et de deux groupements hydroxyles reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinances [48]. Dans les tétraédriques, les atomes d'oxygène occupant les sommets sont reliés à l'atome central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons covalentes [49,50]. Les feuillets du minéral sont séparés par des cations hydratés et les molécules d'eau orientées.

La formule du feuillet de montmorillonite est :



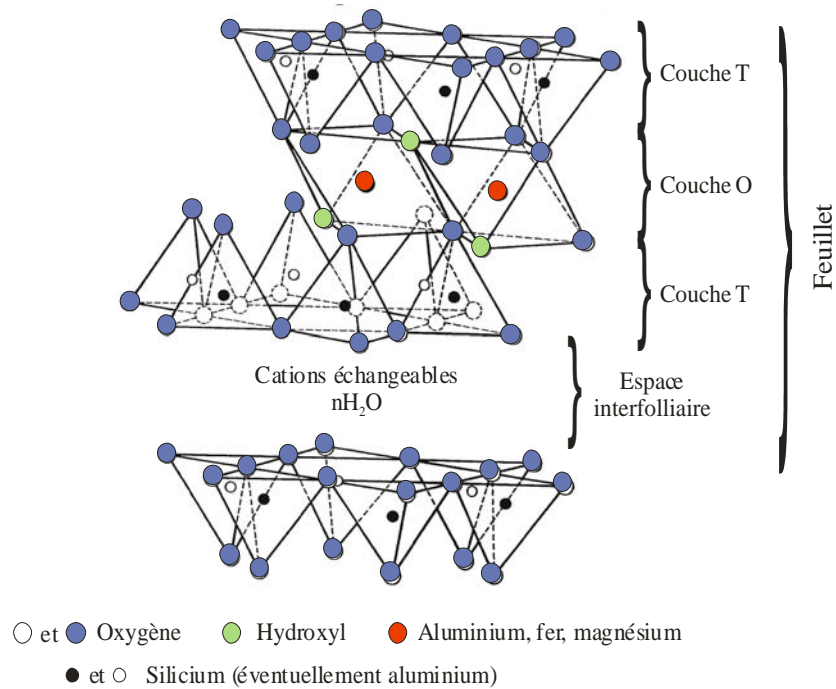


Figure 3.1 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

3.5. Propriétés physico chimiques des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- Leur forme et leur surface spécifique;
- Leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement;
- Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

3.5.1 Capacité d'adsorption

Les argiles et en particulier la bentonite ont la propriété d'adsorber certains cations par échange ionique. L'une des propriétés la plus importante est la capacité d'adsorption des bentonites vis-à-vis des liquides ; cette propriété dépend essentiellement du type de liaison eau-argile [52].

3.5.2. Hydratation et gonflement

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes.

Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

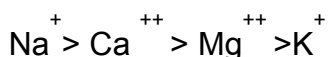
Les argiles gonflantes sont des silicates lamellaires dont le comportement à l'égard de l'eau commande les échanges cationiques, la distribution de l'eau interne et de l'eau externe.

Trois types d'eau, existant dans la matrice argileuse, peuvent être distingués [53, 54] :

- L'eau libre: remplissant les macropores entre les particules : elle peut être éliminée par séchage à l'étuve à une température de 105 °C.
- L'eau liée: occupant les espaces interfeuilletés par des interactions chimiques et électriques : elle a besoin d'une température élevée de 200 °C pour être évacuée.
- L'eau cristalline: se situe au niveau des feuilletés argileux et a besoin d'une température de 550 °C pour être éliminée

Les études effectuées sur l'activité de l'eau ont démontré que lorsque celle-ci diminue, l'état d'hydratation des cations échangeables diminue aussi mais de façon spécifique pour chaque cation et pour chaque argile [55].

A partir des isothermes de déshydratation de sept argiles saturées chacune par l'un des quatre cations Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , obtenue par JOUANY et KHERES [56], il apparaît que les teneurs en eau obéissent à l'ordre suivant :



Le gonflement, correspond à la saturation des argiles par de l'eau de la solution Ou se trouve l'argile .Cela peut être de l'eau salée ou de la saumure. Ces phénomènes sont gouvernés par plusieurs paramètres à savoir la charge du feuillet et la nature de l'ion qui se trouve entre les feuilletés [56]

3.5.3. Capacité d'échange cationique CEC

La capacité CEC est définie comme étant la quantité de cation qu'une argile est capable d'adsorber ou d'échanger. Elle est caractérisée par un taux de substitution des cations. L'échange cationique dans les minéraux argileux concerne les cations situés en position interfoliaire ou accrochés aux sites périphériques car ces cations sont solubles et accessibles et les réactions d'équilibre sont rapides [53].

Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique.

Afin d'équilibrer la charge négative de leurs surfaces, les particules d'argiles, libèrent leurs cations et attirent les ions positifs contenus dans les solutions de sel. Suivant la valence et la masse atomique de ces derniers, selon l'ordre croissant suivant : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{H}^+ < \text{Mg}^{++} < \text{Ca}^{++} < \text{Al}^{+++}$

La capacité d'échange cationique est une quantité qui se mesure par saturation de l'argile par un premier type de cations, ensuite on la met en présence d'autres cations qui vont prendre la place des premiers. Selon le nombre des cations récupérés, on estime la valeur de CEC qui s'exprime en mille équivalents par 100 g. d'argile (meq/100 g. d'argile) [57]. A titre d'exemples [53], la capacité d'échange cationique des bentonites de M'zila est de 85 méq /100g et celle de des bentonites de Maghnia est 91 méq/100g.

Le CEC mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). Elle est fonction du pH et est généralement donnée pour un pH neutre [58]

3.5.4. Etat colloïdal des argiles

Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrées ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Une bonne colloïdalité donne une suspension d'argile stable ; dans le cas contraire, les particules s'attirent et s'agglomèrent en formant des agrégats, il y a alors floculation. La théorie de la double couche a mis en

évidence la répartition des charges en respectant la stabilité du système. Dans la suspension argileuse, les ions positifs s'activent autour de la particule chargée négativement [59]

3.6. Les argiles pontées

A cause de leur grande performance et surtout de leur stabilité thermique et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques, de différents horizons et de différentes spécialités, se sont intéressés ces dernières années aux argiles pontées.

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. C'est ainsi que nous assistons aujourd'hui à de nouvelles méthodes de synthèse et d'application de ces nouvelles formes d'argiles à piliers.

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers (Brindley *et al.*, 1964, 1977 et 1979; Lahav *et al.*, 1978; Vaughan *et al.*, 1979 et 1980 ; Ocelli *et al.*, 1983 ; Fripiat *et al.*, 1962 et 1971; Lahodny et Khalaf, 1994).

La préparation de l'argile à piliers consiste à tirer profit de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite à échanger les cations de compensation de charge par de grands polycations qui peuvent être hydrolysés et postérieurement déshydratés, formant des structures stables appelés piliers « permanents ».

Ils remplissent effectivement des fonctions de supports pour maintenir les feuillets de la montmorillonite séparés, créant ainsi des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [60]

On appelle argile pontée [61] une argile modifiée par intercalation des espèces organiques ou inorganiques entre les feuillets, selon le protocole général présenté dans la figure 3.2.

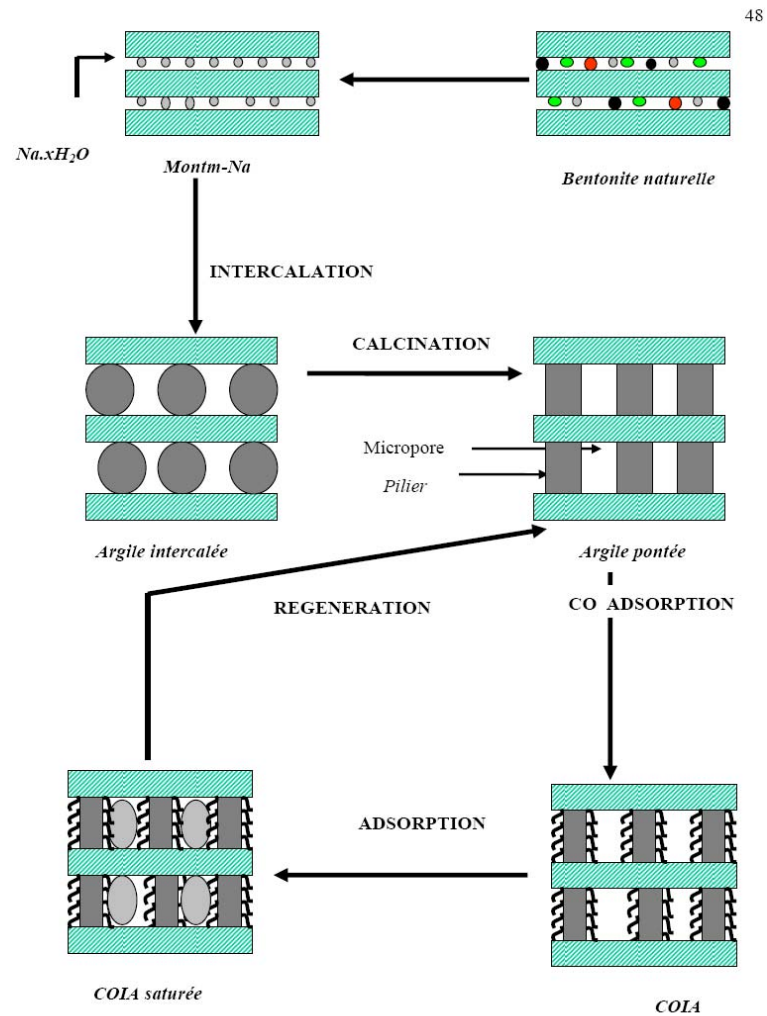


Figure 3.2 Méthode de préparation des argiles pontées

Il est évident que le pontage réussi entraîne deux conséquences immédiates : une augmentation de la distance basale d_{001} qui est mesurée par DRX, et une augmentation de la surface spécifique. Le diamètre de pore devient lui aussi plus important.

Ces argiles pontées sont synthétisées par l'échange ionique des cations interlamellaire Na^+ , K^+ et Ca^{++} , avec des polymères hydroxydes métalliques cationiques.

Après calcination, les matériaux résultants contiennent des piliers d'oxydes de métaux permettant d'écartés les feuillets argileux [53].

Les argiles pontées peuvent être classées, selon le polymère inséré en plusieurs classes.

3.6.1 Classement des argiles pontées

Globalement, on classe les argiles pontées en trois grandes catégories: les complexes organo-argileux (COA), les complexes inorgano-argileux (CIA) et les complexes organo-inorgano-argileux (COIA)

3.6.1.1 Les complexes organo-argileux (COA)

Il est à préciser que les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. On a utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides dans l'adsorption de certaines amines, alcools, composés organiques cycliques, certains composés aromatiques et hydrocarbures hydrosolubles.

Les supports COA, ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé, le rapport TA/argile, le pH du milieu etc. Il est à noter que tous les résultats obtenus jusqu'ici ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux, surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactives à longues chaînes hydrocarbonées.

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par les propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles de ces nouveaux matériaux.

3.6.1.2. Les complexes inorgano-argileux (CIA)

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [62, 63] et étendu ensuite au Zr [64], Ti [65], Fe [66], et Si [67], Ti, Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse [68]. Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels [69] en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium.

Les argiles inorgano-argileuses sont obtenues par intercalation des montmorillonites homoionisées par des polycations hydroxymétalliques, directement par échanges cationiques.

Ces polycations sont obtenus généralement par l'hydrolyse d'un sel métallique par une base forte ou un acide fort selon la nature du métal choisi. Actuellement les pontages les plus rencontrés sont :

- Pontage par l'Aluminium

Ce pontage est facile à réaliser. A partir des études de MAES et al [70] sur l'intercalation de la montmorillonite-Na par Al, Zr, Ti et Fe, il apparaît que les meilleurs résultats sont obtenus avec des argiles pontées par l'Aluminium. L'argile pontée ainsi obtenue présente une distribution homogène des piliers d'Al entre les feuillets argileux [77]

- Pontage par le zirconium

Les argiles pontées par le Zirconium sont de plus grandes stabilités thermiques [71]. Pratiquement tous les travaux concernant la synthèse des argiles à piliers de Zirconium, ont employé une solution de chlorure de Zirconium. Récemment, il a été montré [72] que l'utilisation de l'acétate de Zr pour les pontages, a permis d'obtenir des matériaux de grande surface spécifique et de stabilité.

- Pontage au titane

Les argiles pontées par le titane ont été étudiées pendant plusieurs années. L'hydrolyse de TiCl_4 en présence de HCl conduit à la formation de l'octamère $(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}^{+4}$, dont la polymérisation entraîne la formation de grandes molécules de taille non uniforme [73]. Une partie des particules TiO_2 ne peut pénétrer entre les feuillets et se dépose sur la surface externe de l'argile, ce qui crée des mésopores de même dimension que les particules concentrées.

Il est à noter la possibilité de combiner deux types de métaux de certains polycations, ce qui a aussi permis de synthétiser de nombreux types d'argiles intercalées par des espèces polymériques mixtes: par intercalation d'un doublet d'oxydes métalliques Al-Fe [74], Al-Cu, Zr-Cu et Ti-Cu [75], Al-Si [76], et Al-Mg [77] ou d'un triplet oxydes métalliques Al-Ce-X [78] avec : X=Co, Ni, Zn, Mg

Ce type d'intercalation conduit à des argiles modifiées avec des propriétés spécifiques selon l'objectif d'utilisation du matériau traité, tel qu'une augmentation de l'activité catalytique [79,80] ou une augmentation des propriétés d'adsorption, se présentant par différentes dimensions.

3.6.1.3 Complexes inorgano-organo-argileux

Les argiles modifiées par des composés organométalliques, particulièrement intéressant en catalyse, ont été développées par Pinnavaia et al. Cette nouvelle génération d'argile présente un caractère très hydrophobe [60].

Ces complexes sont préparés par l'intercalation des Montmorillonites homoionisées par le sodium par des polyélectrolytes métalliques pour obtenir des matrices dites inorgano-métalliques. Un tensioactif est inséré par co-adsorption afin de conférer à ces matrices un caractère hydrophobe et organophile.

En ce qui concerne l'hydrophobie des matrices COIM (complexe organo-inorgano métallique), elle s'explique par les différentes orientations des ions de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation. Ainsi, la majeure partie des ions de tensioactif, au pH de milieu s'adsorbe sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions de types physiques qui mettent en jeu les forces de

Van der Waal entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et piliers métalliques interfoliaires qui assurent un grand espacement interlamellaire de la montmorillonite [81].

Ce type d'argile est caractérisé par une surface spécifique faible ainsi qu'une distance basal faible (figure 3.2, page 42).

- Les tensioactifs

Les tensioactifs constituent l'une des plus grandes familles d'auxiliaires chimiques. La diversité de leur application est liée à la structure et les propriétés physico-chimiques de ces derniers [82].

Ce sont des composés organiques formés de molécules amphiphiles, celles-ci étant constituées de deux parties:

- Une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique ou polaire) présentant une grande affinité pour les solvants à forte constante diélectrique et en particulier pour l'eau et les milieux aqueux ;
- Une queue hydrophobe (ou lipophile) n'ayant d'affinité que pour les solvants non ou peu polaires. Cette partie consiste généralement en une chaîne aliphatique, saturée ou non

Les tensioactifs sont répartis en trois grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile: les tensioactifs anioniques, cationiques , non ioniques. Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions chargés positivement, responsable de l'activité de surface.

3.6.2 Paramètres influençant le pontage

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer le pontage des argiles, et cela selon le type de pontage désiré, parmi les paramètres les plus connus on cite : (la température, le temps de vieillissement de la solution pontante, le rapport de pontage, le pH etc.

Le rapport métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ratio solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. Le fait d'insérer des piliers inorganiques (généralement des hydroxydes métalliques) permet d'écarter les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption [81] La distance basale doit donc être la plus grande possible.

3.7 L'adsorption

3.7.1 Définition

L'adsorption est un processus de séparation où certains composés de la phase fluide sont transférées à la surface d'un adsorbant solide. Ces composés ont tendance naturelle à s'accumuler à la surface du support, parfois sous forme d'une mono couche moléculaire ou en couche multiples. L'adsorption des solutés sur un support solide peut être classées en deux grandes catégories [83] :

- La physisorption

Entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée, il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de force électrostatique de VAN DER WALLS englobant des formes distinctes d'interactions :

- Les interactions entre deux dipôles permanents (force de Keesom)-Les interactions entre un dipôle induit (force de Debye)
- Les forces de dispersion (force de London)

- La chimisorption

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Ces liaisons sont de plus forte énergie, supérieure ou égale à 40 kJ/mol.

3.7.2 Cinétique d'adsorption et mécanisme mise en jeu

La cinétique proprement dite n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par les équations. L'adsorption est un phénomène de surface qui est souvent utilisée pour décrire le transport du solvant dans le fluide, le transfert dans le solide et l'interaction soluté-solide. Lorsque la molécule vient s'adsorber sur un solide poreux, l'ensemble du phénomène peut se diviser en plusieurs étapes dont chacune est représentée par une cinétique propre:

- Une diffusion externe : C'est le transfert du soluté de la phase liquide à la surface externe du solide.
- Une diffusion interne : Qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.
- Une réaction de surface
- Une migration en surface : Qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

La seconde étape est évidemment la plus lente et ne peut être accélérée artificiellement.

En général, le phénomène d'adsorption est considéré comme très rapide et la vitesse d'adsorption des micros polluants organiques qui sont très volumineux par les charbons actifs qui sont mésopores est limitée par l'étape de diffusion interne a cause de la taille des ces polluants.

3.7.3 Modèles d'adsorption

L'adsorption atteint après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbat dans la phase solide ne varient plus. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbat et adsorbant.

Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbât dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre.

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par GILES et ses collaborateurs en 1974 [84]. De façon très globale, ces isothermes se subdivisent en quatre types pour les différents solutés à solubilité limitée.

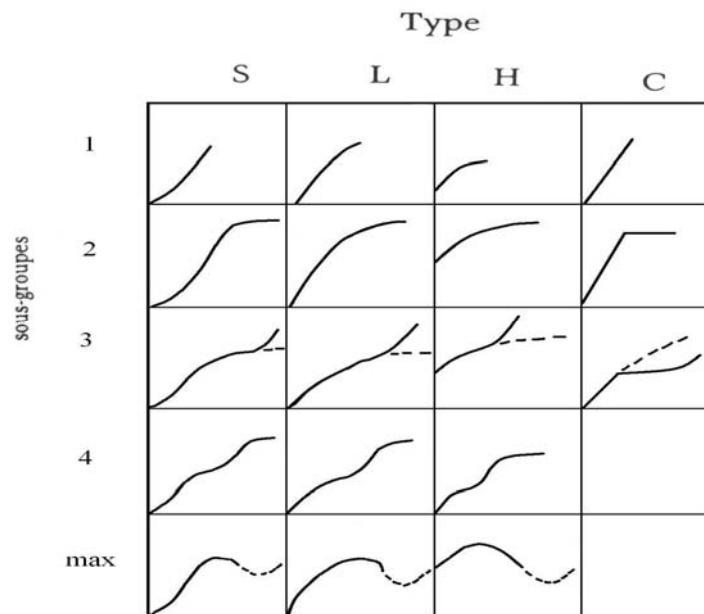


Figure 3.3 Classification des isothermes d'après GILES [84]

En pratique, une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas décrit par toutes les formules les plus connues [58]. A cet effet, de nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbat et adsorbant.

- Modèle de Langmuir (1918)

C'est un modèle conceptuel ; il y est supposé que les molécules adsorbées forment une monocouche [54]. De plus l'isotherme de Langmuir est considérée comme fondamentale dans l'étude théorique de l'adsorption [59]. La théorie de Langmuir implique:

- L'existence de sites définis d'adsorption
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles
- L'adsorption d'une et une seule entité par site.
- L'isoaffinité des sites vis-à-vis des molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est de la forme:

$$Q_a = \left(\frac{Q_\infty \cdot K \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \right)$$

Eq. 3.1

Q_a : Quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg/g)

Q_∞ : Quantité maximale d'adsorption mg/g après extrapolation

K : Constante d'équilibre de l'adsorption l/mg

C_f : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide mg/L

L'équation permettant de calculer les quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles après l'équilibre est la suivante :

$$Q_a = \frac{V}{m} (C_0 - C_e)$$

Eq.3.2

Q_a : Quantité adsorbée (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du soluté dans la phase liquide (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

V : Volume de la solution m : Masse de l'adsorbant (g)

- Modèle de Freundlich (1926)

Ce modèle concerne l'adsorption en monocouche et sans interaction [60, 61]

Ce modèle repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_a = K \cdot C_f^{\frac{1}{n}}$$

Eq.3.3

Q_a : Quantité adsorbée mg/g

K : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité

$1/n$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_f : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L).

- Modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Ce modèle est plus récent, il admet la formation de multicouches d'adsorbant et rend compte du phénomène de saturation. Il sert aussi à déterminer les surfaces d'adsorption pour divers produits notamment l'azote gazeux à 77 °C et les hydrocarbures. Cette isotherme a été proposée en 1938 [62]. L'isotherme de BET a peu d'application en phase aqueuse. La BET a abouti à la relation suivante:

$$\frac{P}{[V(P - P_0)]} = \left(\frac{1}{(C \times V_m)} + \frac{(C - 1)}{C \times V_m} \right) \frac{(P)}{P_0}$$

Eq.3.4

V: Le volume d'adsorbant fixé à la pression en cm³ dans les conditions normales de température et de pression par gramme (22440 cm³ (T.P.N)= 1 mole).

V_m: Volume de la monocouche des molécules adsorbées en (cm³.g⁻¹) dans les conditions normales de température et de pression

P₀: Pression de vapeur saturante du gaz (mm Hg)

P: Pression du gaz

C: Constante liée aux énergies d'adsorption.

- Modèle d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Ce modèle diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation suivante.

$$C_f = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{Q_a}{Q_m} \right) \exp \left(- \frac{Q_a}{Q_m} \right)$$

Eq.3.5

K: Constante de l'équilibre d'adsorption

C_f: La concentration résiduelle du soluté à l'équilibre

Q_a: Quantité adsorbée du solide (mg/g)

Q_m: Quantité maximale d'adsorption du solide (mg/L)

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Ln} \frac{Q_a}{C_f} = \text{Ln}(K \cdot q_m) - Q_a \left(\frac{1}{Q_m} \right) \quad \text{Eq.3.6}$$

- Modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et du toluène en phase aqueuse sur charbon actif. Il a comme expression [63] :

$$Q_a = \left(\frac{b \cdot Q_m \cdot C_f^{\frac{1}{n}}}{1 + b \cdot C_f^{\frac{1}{n}}} \right) \quad \text{Eq.3.7}$$

Q_a : Quantité adsorbée mg/g

Q_m : Quantité maximale d'adsorption (mg/g)

b (l/mg), n : deux paramètres du modèle.

C : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/l).

3.7.4 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pK_a ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique etc)
- Le pH du milieu [85]. A des pH élevé la charge de la matière organique est négative. Donc, l'adsorption est favorisée en milieu acide et défavorisé en milieu basique).

CHAPITRE 4

ELECTROCOAGULATION

Un des principaux défis faisant face à l'humanité est aujourd'hui de fournir l'eau propre à une grande majorité de la population autour du monde.

La coagulation chimique et les traitements biologiques sont des techniques toujours fortement utilisées dans le traitement de l'eau. Par contre, certains inconvénients sont induits par l'utilisation de sels métalliques comme l'acidification de l'eau traitée et la quantité importante de boues à disposer. Dans le cas des traitements biologiques, c'est plutôt la lenteur du traitement et l'obligation de prétraiter les eaux afin de diminuer la charge organique qui sont problématiques.

Une alternative intéressante à ces procédés serait donc de former *in situ* un agent coagulant qui permettrait d'éliminer l'ajout de produit chimique tout en agissant directement sur l'eau brute, même si celle-ci est fortement chargée. La technique qui présente ces deux avantages se nomme l'électrocoagulation. Cette méthode de traitement semble également avoir des propriétés de désinfection

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster [86] qui utilisait des électrodes en fer.

La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium.

4.1. Définition de la coagulation

Il n'est pas possible de décanter naturellement les suspensions colloïdales (particules ayant une taille comprise entre 1 μ m et 10 μ m) soumises d'une part aux forces d'attraction de Van der Waals et d'autre part aux forces de répulsion

électrostatiques entre particules, la plus part du temps chargées négativement. Pour déstabiliser la suspension colloïdale, il convient de neutraliser cette charge négative par ajout d'ions positifs

la coagulation est la déstabilisation de la suspension par décharge des édifices colloïdaux au moyen d'un réactif chimique appelé coagulant apportant des charges, positives, de sens opposé à celui des particules colloïdales, négatives.

La température du milieu, sa nature, la concentration en colloïdes, la présence d'inhibiteurs sont des paramètres importants. Les conditions de coagulation, le pH de coagulation peut être ajustés par ajout de base ou d'acide.

4.2 La Matière colloïdale

La matière colloïdale dans l'eau (dimension inférieure à 10 μm) est généralement responsable de la coloration de l'eau. La matière colloïdale est constituée de particules solides et très fines (argile, sable, matière organiques particulaire). Suivant leur comportement vis-à-vis de l'eau, les colloïdes sont classés en deux catégories :

- Les particules hydrophiles:

Les particules hydrophiles doivent leur forte affinité pour les molécules de l'eau aux groupements hydrophiles (-OH,-NH₂,-COOH) totalement ou partiellement ionisés. De ce fait, les colloïdes hydrophiles sont plus difficiles à déstabiliser que les hydrophobes. Il faudra les désolvater pour permettre leur agglutination.

- Les particules hydrophobes :

Les particules hydrophobes n'ont aucune affinité pour l'eau, elles doivent leur stabilité à la charge électrique. Cette charge, souvent négative au pH neutre, engendre une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération. Les particules hydrophobes sont généralement des particules minérales telles que silice et argile.

L'état de dispersion stable de ces colloïdes peut s'expliquer par les effets conjugués du mouvement brownien et des forces électrostatiques de surface, qui sont dues à la présence des charges électriques; celles-ci se répartissent en deux couches:

- La première, appelée couche d'adsorption, est celle où se trouvent les molécules d'eau fortement liées à la particule colloïdale et qui se déplacent avec elle.
- La seconde constitue une région diffuse (couche diffuse) où les ions sont, d'une part, attirés électrostatiquement par la particule et d'autre part, tendent à s'écarter librement dans tous les sens sous l'effet de l'agitation thermique.

Dans les deux zones, il existe un gradient de concentration ionique qui se traduit par un gradient de potentiel, appelé potentiel zêta. Il est donné par la formule suivante:

$$Z = \frac{4 * \pi * e * q}{D}$$

eq. 4.1

Z : potentiel zêta (mV).

e : épaisseur de la couche diffuse (m).

q : charge de l'entité mobile (C).

D : constante diélectrique du milieu.

Le potentiel zêta et la couche de molécules liées à la particule offrent une résistance au rapprochement des particules, de telle sorte que les forces de Van der Waals ne puissent les réunir en amas plus gros. On peut obtenir cette coagulation par :

- Compression de la double couche (coagulation électrostatique) :
Cette compression est provoquée par la diminution des forces de répulsion électrostatique, cette dernière intervenant lors de l'ajout de coagulant.
- Adsorption et neutralisation des charges :

L'adsorption des ions de signe contraire, fortement chargés diminue le potentiel à la limite de la couche de Stern. Ceci entraîne un changement de l'état de surface et favorise la formation des floccs.

- Emprisonnement des particules dans un précipité ou « sweep flocculation » : Lorsqu'on ajoute en quantité suffisante d'un coagulant, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$, ou du $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, une précipitation rapide des hydroxydes $[\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}]$ ou $[\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}]$ peut entraîner au cours de leur formation l'emprisonnement des particules dans ces précipités.
- Adsorption et pontage :
L'adsorption de molécules de polymères sur les particules conduit à une modification de son état de surface du point de vue de charge entraînant ainsi une variation du potentiel zêta. D'autre part, le pontage résulte du fait que les molécules de polymères de chaînes très longues contiennent des groupements généralement polaires qui peuvent s'adsorber sur des particules colloïdales.

4.3 L'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui emploie le courant continu pour enlever les contaminants de l'eau usagée.

L'électrocoagulation-floculation est un procédé d'électrolyse à électrodes solubles qui met en solution un cation métallique (Fe^{3+} , Al^{3+}) provoquant la coagulation des colloïdes. L'électrolyse a également une action sur les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

Les courants d'ions et de particules chargées créés par le champ électrique augmentent la probabilité de collision entre ions et particules de signe contraire qui migrent en sens opposé. Cette action rassemble les matières en suspension sous forme d'un floc que l'on élimine par un procédé classique (décantation, flottation, filtration).

Il s'agit en fait de faire passer un courant continu entre les plaques (en aluminium ou en fer) pour générer, *in situ*, les cations métalliques avec formation simultanée de gaz d'hydrogène et d'oxygène respectivement à la cathode et à l'anode.

4.3.1 Principe de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un processus complexe, présente une synergie de mécanismes physiques et chimiques utilisant des électrodes sacrificielles pour fournir des coagulants; dans un tel procédé, les coagulants sont produits « *in situ* » selon trois étapes successives :

E1. Formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle :

L'anode (Fe/Al) se dissout, produisant des ions métalliques, qui vont immédiatement à leur tour former des polymères d'hydroxydes de fer ou d'aluminium, ces derniers sont d'excellents agents de coagulation. La coagulation se produit quand ces cations métalliques combinent avec les particules de charges négatives.

E2. Déstabilisation des contaminants et des particules en suspension :

Compression de la double couche diffuse autour de l'espèce chargée par les interactions des ions produits par l'oxydation de l'anode sacrificielle.

Neutralisation de la charge de l'espèce ionique par un contre- ion produit par la dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces contre ions réduisent la répulsion électrostatique interparticulaire dans la mesure où les forces de Van der Waals prédominent.

E3. Agrégation des phases déstabilisées pour former des floccs :

Les floccs sont formés en raison de la coagulation, ces floccs fournissent des surfaces actives pour l'adsorption des espèces polluantes.

L'eau est également électrolysée dans une réaction parallèle, produisant de petites bulles d'O₂ à l'anode et d'H₂ à la cathode. Ces bulles entraînent les floccs formés à la surface.

4.3.2 Réactions aux électrodes

Dans le procédé d'électrocoagulation, le coagulant est produit « *in situ* » par oxydation électrolytique d'une anode suite au passage d'un courant.

Dans sa plus simple forme, un réacteur électrocoagulateur peut être composé d'une cellule électrolytique avec une anode et une cathode. Quand il est connecté à une source d'énergie externe, le matériau anodique s'oxydera électrochimiquement à cause d'une oxydation, alors qu'à la cathode nous aurons une réduction de l'eau. On peut représenter le principe et la cellule d'électrocoagulation par le schéma suivant (Figure 4.1) :

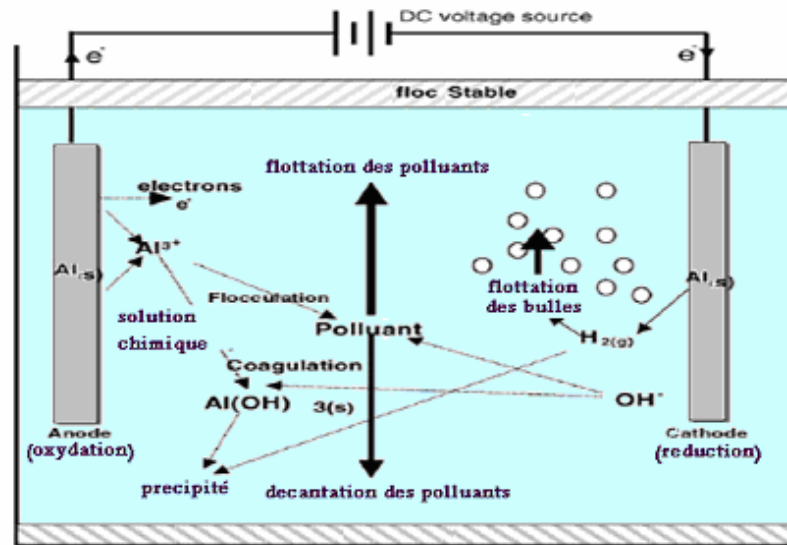
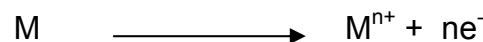


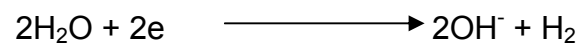
Figure 4.1 Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation

Un courant passe à travers les deux électrodes métalliques générant les deux processus suivants :

- Oxydant le métal (M) en son cation (M^{n+}) selon :



- Simultanément, l'eau est réduite en gaz d'hydrogène et l'ion hydroxyle selon :



4.3.2.1 Electrode en aluminium

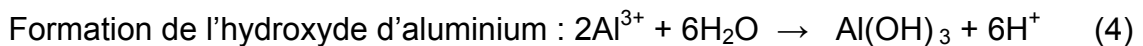
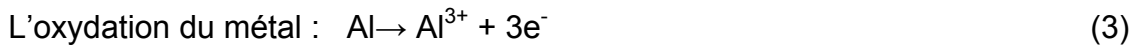
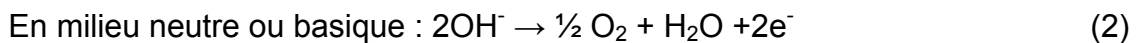
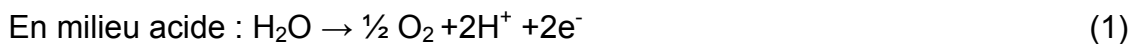
L'électrocoagulation des eaux utilisant des électrodes en aluminium a été rapportée par un certain nombre d'auteurs [87] La dissolution électrolytique de l'anode d'aluminium produit l'espèce monomérique cationique telle que Al^{3+} et

$Al(OH)_2^+$ à faible pH, qui à des valeurs de pH convenables sont transformées au début en $Al(OH)_{3(s)}$ et finalement polymérisées en $Al_n(OH)_{3n}$. En règle générale, trois grands processus se produisent en série au cours de l'électrocoagulation :

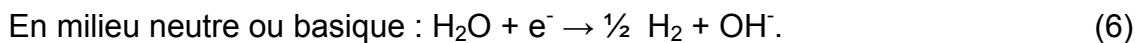
- Les réactions d'électrolyse à la surface des électrodes,
- La formation de coagulants en phase aqueuse,
- L'adsorption des polluants solubles ou colloïdaux sur les coagulants.

Les principales réactions aux électrodes sont:

- A l'anode :

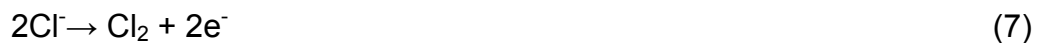


- A la cathode :



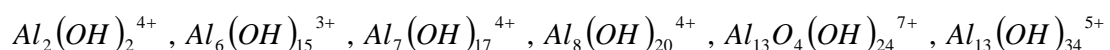
Entre-temps, si le potentiel de l'anode est suffisamment élevé, des réactions secondaires peuvent également se produire, par exemple l'oxydation directe des composés organiques et des ions Cl^- présents dans l'eau de mer [88].

Le chlore formé par oxydation des ions Cl^- peut agir avec l'eau pour former deux composés : l'acide hypochloreux (HClO) et des ions hypochlorites (ClO^-)



En réalité, comme en coagulation, suivant le pH des milieux aqueux, diverses espèces sont formées puis se transforment finalement en $Al(OH)_{3(s)}$ selon de complexes cinétiques de précipitation :

- Monomériques comme : $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$
- Polymériques comme :



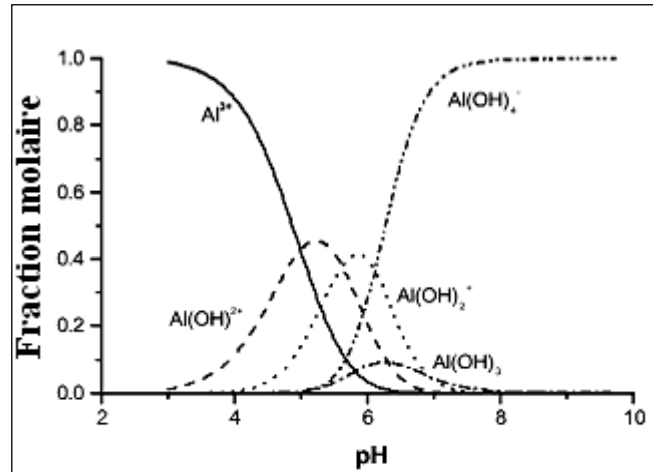
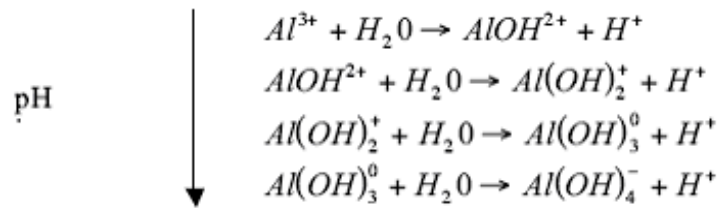


Fig. 4.2 Proportions (fractions molaires) de produits d'hydrolyse de Al dissous en fonction du pH

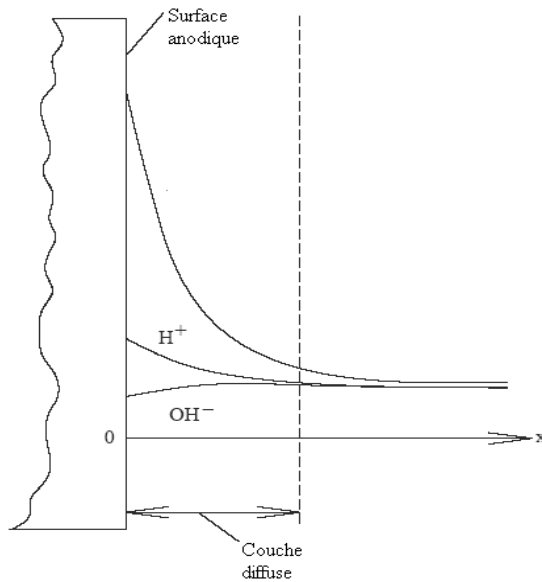


Fig.4.3 Variation de la concentration de Al^{3+} , H^+ , OH^- proche de l'anode

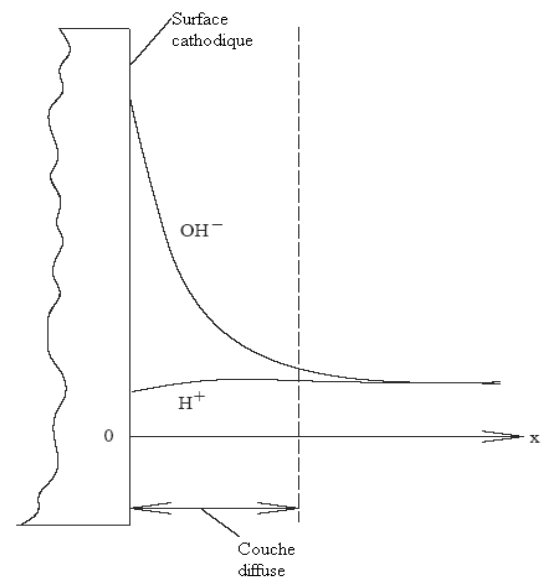


Fig.4.4 Variation de la concentration de OH^- et H^+ proche de la cathode

4.3.3 Les complexes aluminiums-matières organiques

L'aluminium peut former des complexes avec les matières organiques naturelles tels que les dérivés d'acides humiques, les protéines, les micelles et les colloïdes. La matière organique réagit plus facilement avec l'aluminium en milieu acide (pH < 4,5) qu'en milieu basique ou neutre.

La détermination des constantes de formation des complexes Al-Org n'est pas bien établie à ce jour. D'après Martell (1990) [89] et Driscoll (1994) [90], la réaction la plus fiable serait celle du modèle qui représente le groupement de 3 molécules organiques avec une molécule d'aluminium [91]



4.3.4 Principale loi régissant l'électrocoagulation (seconde loi de Faraday)

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis.

La seconde loi de Faraday, relative à une électrode, s'exprime de la façon suivante :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad \text{eq. 4.2}$$

Avec :

m : masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹).

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique (R_{anode}) :

$$R_{\text{anode}} = \frac{\text{Masse expérimentalement dissoute (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \times 100$$

Selon de nombreux auteurs, le rendement anodique est de 100% pour des électrodes en fer. Pour l'aluminium, d'autres auteurs avancent qu'en raison d'une dissolution chimique, ce rendement doit être supérieur à 100% et l'attribuent à la production d'ions Al^+ .

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de Faraday.

$$R_{\text{cathode}} = \frac{\text{Masse expérimentalement formée (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \times 100$$

Si toutefois les électrodes (anode et cathode) sont le siège de plusieurs réactions électrochimiques en même temps, on travaille plus particulièrement avec le rendement Faradique (RF) qui se définit comme la quantité d'électricité nécessaire pour produire n_P moles d'un produit P rapportée à la quantité d'électricité effectivement consommée pendant l'électrolyse.

Chaque réaction sera donc accompagnée d'un rendement Faradique anodique ou cathodique tel que la somme de tous ces rendements soit égale à 1 à l'anode et à la cathode.

$$R_f = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } n_p \text{ moles de produits P}}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} = \frac{I_{\text{théorique}} \times t}{I_{\text{consommée}} \times t}$$

4.3.5 Phénomène électrolytique

L'électrocoagulation se distingue cependant de la coagulation par les possibilités de réactions électrochimiques dues au passage d'électrons dans la solution. De manière générale, l'action des processus électrochimiques sur la matière organique conduit essentiellement à son oxydation directe à la surface de l'anode et/ou à son oxydation indirecte en solution.

- Oxydation directe

Lors d'une oxydation directe, la matière organique est tout d'abord adsorbée sur l'anode puis transformée par une réaction de transfert d'électrons ou bien détruite par des espèces oxydantes adsorbées sur l'électrode.

L'utilisation d'une électrode composée de plusieurs oxydes métalliques améliore l'oxydation directe de la matière organique. Les anodes en oxydes métalliques (MeOx) présentent généralement une plus grande oxydabilité que les anodes solubles mais ne peuvent pas générer de cations coagulants.

En revanche, les électrodes solubles en aluminium ou en fer présentent à leur surface une couche d'oxyde naturelle laissant supposer de possibles phénomènes d'oxydation directe.

- Oxydation indirecte

La matière organique peut être également oxydée via des processus d'oxydation indirecte par des espèces oxydantes générées après la réaction aux électrodes de constituants de la solution. Cependant le matériel de l'anode influence sensiblement les réactions électrochimiques possibles, en favorisant la formation de certains oxydants..

4.3.6. Différents types de procédés d'électrocoagulation

Les réacteurs d'électrocoagulation ont été construits dans un certain nombre de configurations, chaque système a ses propres avantages et inconvénients; Le terme « plaques plates » est utilisé pour se rapporter aux surfaces anodiques et cathodiques.

- Système discontinu (en batch)

Une cellule d'électrocoagulation à deux électrodes n'est pas toujours appropriée, ainsi pour améliorer la performance d'une cellule d'EC, l'utilisation des électrodes avec une grande superficie est exigée.

Ceci est possible en employant des électrodes monopolaires arrangées en parallèle ou en série., ou encore, des électrodes sacrificielles (électrodes bipolaires) placées entre deux électrodes parallèles (électrodes monopolaires) sans qu'elles soient reliées à une sources d'énergie électrique.

- Système continu

Ce système est semblable au système en batch à la différence que la solution est en mouvement. On y utilise des électrodes plates parallèles, sous forme de longues plaques verticales, horizontales, de courtes plaques horizontales (de forme carrée ou rectangulaire), ou aussi des plaques plates perforées horizontale.

4.4. Paramètres influençant l'électrocoagulation

Certains paramètres opérationnels tels que densité de courant, conductivité, pH, type (nature) d'électrode et la passivation influencent le processus d'électrocoagulation. Pour optimiser les efficacités d'élimination des impuretés spécifiques, ces caractéristiques d'eau peuvent être ajustées.

4.4.1 Densité de courant

La densité de courant i est le courant délivré à l'électrode divisé par l'aire active de l'électrode. Pour contrôler aisément ce paramètre il suffit donc de contrôler le courant. La densité de courant détermine à la fois la vitesse de dosage métallique électrochimique à l'eau et la densité de production électrolytique de bulles.

La majorité des sources bibliographiques rapportent une densité de courant dans la rangée 10 – 150 A.m⁻². Différentes densités de courant sont désirables

dans différentes situations. Densités de courant élevées sont désirables pour processus de séparation impliquant cellules de flottation ou larges bacs de lavage, alors que densités de courant faibles sont convenables pour électrocoagulateurs qui sont intégrés avec filtres de charbon et sable conventionnels. Une analyse systématique est requise pour définir et affiner la relation entre densité de courant et effets de séparation désirée.

4.4.2 Conductivité

La conductivité de l'électrolyte a aussi un impact sur le procédé ; si elle est trop faible, la résistance de l'eau au passage de courant est forte, la consommation énergétique est très importante ; et sa température peut alors fortement augmenter. Pour ces différentes raisons, par analogie avec les exploitations d'installation d'électrocoagulation d'effluents industriels, l'ajout de chlorure de sodium est utilisé pour accroître la conductivité de la solution. L'ajout d'ions chlorure permet aussi d'éviter la passivation des électrodes. Le problème de conductivité constitue un inconvénient majeur au fonctionnement d'un procédé d'électrocoagulation.

4.4.3 Le pH

Le pH de la solution détermine la spécification d'ions métalliques. Le pH influence l'état d'autres espèces en solution et la solubilité de produits formés. Ainsi, le pH de solution affecte le rendement global et efficacité d'électrocoagulation. Le pH de la solution peut être aisément changé. Un pH optimal semble exister pour un polluant donné, avec des valeurs de pH optimal allant de 6.5 à 7.5.

4.4.4 Matériau utilisé

Le matériau d'électrode influence visiblement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié le choix du matériau d'électrode avec

une variété de théories quant à la préférence d'un matériau particulier. Les plus communes électrodes étaient des plaques d'aluminium ou de fer en raison de leur bas coût, disponibilité et efficacité prouvée.

Ce choix est à son tour déterminé par le type du polluant ainsi que sa concentration initiale.

4.4.5 Passivation

L'une des plus grandes questions opérationnelles avec l'électrocoagulation est la passivation des électrodes. Cette dernière est en rapport avec la longévité du processus. Il existe diverses méthodes de prévention et/ou contrôle de la passivation d'électrode :

- Changement de la polarité des électrodes.
- Nettoyage hydromécanique.
- Introduction d'agents inhibiteurs.
- Nettoyage mécanique des électrodes.

4.4.6 Température

L'augmentation de la température provoque l'augmentation de la conductivité, ce qui amène à un abaissement de l'énergie consommée.

4.5. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

- Avantages

- L'électrocoagulation requiert un équipement simple et elle est facile à opérer avec latitude opérationnelle suffisante pour manier la plupart de problèmes rencontrés en fonctionnement.
- L'eau épurée par électrocoagulation donne une eau agréable (au goût), limpide, incolore, et inodore.
- La boue formée par électrocoagulation tend à être facilement « sédimentable » et facile à déshydrater, parce qu'elle est composée

principalement d'oxydes/hydroxydes métalliques. Surtout, c'est une technique à petite production de boue.

- Les floccs formés par électrocoagulation sont similaires aux floccs chimiques, si ce n'est que le flocc d'électrocoagulation tend à être beaucoup plus large, contient moins d'eau liée, est résistant à l'acide est plus stable, et peut être plus rapidement séparé par filtration.
- Le processus d'électrocoagulation a l'avantage d'enlever les plus fines particules colloïdales, parce que le champ électrique appliqué leur donne un mouvement plus rapide, et par conséquent facilite la coagulation.
- Le processus d'électrocoagulation évite l'usage de produits chimiques, et donc il n'y a pas de problème de neutralisation d'excès de produits chimiques et pas de possibilité de pollution secondaire causée par substances chimiques ajoutées à concentration élevée comme dans le cas où coagulation chimique est utilisée. En plus on élimine le problème de stockage des produits.
- Les opérations d'exploitation/maintenance sont réduites et simples : installation automatisée, le fonctionnement 24H/24H est rendu possible.
- Les bulles de gaz produites durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vers le haut de la solution où il peut être facilement concentré, collecté et éliminé.
- La consommation d'énergie électrique est relativement faible et la consommation d'électrodes maîtrisée.
- Les processus électrolytiques dans la cellule d'électrocoagulation sont électriquement contrôlés avec pas de déplacement de pièces, nécessitant ainsi moins de maintenance.
- La technique d'électrocoagulation peut être commodément utilisée en zones rurales où électricité n'est pas disponible, puisqu'un panneau solaire attaché à l'unité peut être suffisant pour exécuter le procédé.

- Inconvénients

- Les « électrodes sacrificatoires » sont dissoutes en courants d'eau comme une conséquence d'oxydation, et nécessitent d'être régulièrement remplacées.

- L'usage d'électricité peut être coûteux dans certains endroits.
- Un imperméable film d'oxyde peut être formé sur la cathode causant perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation.
- Conductivité élevée de la suspension d'eau est requise.
- Hydroxyde gélatineux peut tendre à se solubiliser dans certains cas.

4.6 Domaine d'application de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation a la capacité d'éliminer une large rangée de polluants sous une variété de conditions allant de : solides en suspension, métaux lourds, produits pétroliers, couleur à partir de solution contenant colorant, humus aquatique, à des effluents provenant de différentes stations industrielles et qui sont essentiellement riches en matières organiques.

CHAPITRE 5

L'ULTRAFILTRATION

5.1 Introduction

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Parmi les priorités des pouvoirs publics, figure la sauvegarde des ressources en eau. Depuis une cinquantaine d'années, ils s'intéressent à la maîtrise qualitative et quantitative de l'eau. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Les eaux souterraines ont longtemps été la principale ressource en eau utilisée pour la potabilisation, et l'exploitation des eaux de surface s'intensifie depuis quelques années. Ces deux types d'eau sont en nette diminution et ne suffisent plus à satisfaire les demandes de plus en plus croissantes.

Aujourd'hui plus que jamais, il faut combler les déficits hydriques tout en protégeant le milieu environnant, en limitant les rejets polluants, et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, en recyclant le plus possible les eaux usées et en dessalant les eaux de mers.

Les techniques conventionnelles employées, qui sont la floculation, les traitements chimiques et biologiques, ne répondent pas au double objectif à atteindre, à savoir, la dépollution et la valorisation.

La floculation génère des boues qui doivent être traitées à leur tour. Les traitements biologiques dégradent la matière fermant la porte à la plupart des valorisations. Les traitements physico-chimiques sont susceptibles de générer des résidus toxiques encore plus difficiles à traiter que les effluents de départ. Il est donc nécessaire de mettre au point de nouveaux outils technologiques.

Au cours de l'histoire du traitement de l'eau, les techniques de filtration ont évoluées dans le sens de la mise au point des procédés, permettant une filtration de plus en plus fine : de la filtration sur gravier jusqu'à l'utilisation de membranes séparatives.

Les procédés basés sur les séparations par membrane, représentent un ensemble assez diversifié de techniques utilisées pour clarifier, purifier, concentrer, fractionner, séparer, divers composants à partir d'un fluide. Grâce aux performances énergétiques et technico-économiques, de plus en plus concurrentielles qu'elles offrent, ces techniques permettent de développer des procédés industriels sobres et propres.

Parallèlement aux applications, des recherches de plus en plus poussées ont pour objet de mieux comprendre le fonctionnement des membranes, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques, et aussi de mettre au point des procédés permettant d'accéder à de nouvelles applications.

C'est en 1748 que les premiers travaux de l'Abbé Nollet menés sur l'osmose inverse sont inventoriés. Les premières membranes minérales sont fabriquées en 1867 par le physicien allemand J. Traube. A cette époque, A. Fick (1829-1929) fabrique les premières membranes organiques à base de nitrate de cellulose sur un support céramique, celles-ci étant largement étudiées par un grand nombre de chercheurs dont J. Van't Hoff (1852-1911).

Avec les recherches de Pasteur, des filtres en porcelaine sont développés pour la rétention de bactéries.

Le premier brevet déposé sur la fabrication de membranes organiques est déposé par Zsigmondy et al en 1922, qui le définit comme servant à séparer des bactéries et des colloïdes en suspension dans un milieu.

Le développement des membranes dans l'industrie apparaît dans les années 1960, essentiellement par le biais des techniques de dialyse.

L'augmentation du marché mondial des membranes est importante grâce à la diversité des opérations qui apparaissent, aux multiples avantages qu'elles possèdent ainsi qu'à l'augmentation de la sévérité des normes environnementales

Historiquement, les procédés membranaires à gradient de pression ont commencé à apparaître dans l'industrie laitière.

Les grands marchés sont actuellement l'industrie agro-alimentaire (stabilisation, clarification, extraction ou concentration de produits), la pharmacie, les biotechnologies le traitement de l'eau (potable, de procédé ou ultrapure), et les industries de traitement de surface (huile de coupe). Le traitement des effluents et des eaux usées, en particulier par bioréacteur à membrane (réacteur couplé avec un procédé membranaire), est en pleine expansion.

Le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres utilisent des membranes de différents types.

5.2 Définition et principe de fonctionnement d'une membrane

Les procédés à membranes sont des procédés physiques de séparation, dont le but est la séparation d'un flux d'alimentation en deux fractions, à l'aide de membranes, sur la base (entre autre) des tailles des particules et des molécules, sous l'effet d'une force motrice.

Ces procédés travaillent par exclusion dimensionnelle, permettant aux espèces les plus petites de passer à travers la membrane, tandis que les plus grosses sont retenues.

Par définition, une **membrane** est une barrière de très faible épaisseur, allant de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants, entre deux milieux qu'elle sépare. Cette force de transfert diffère selon le procédé de séparation, elle recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique.

Les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structure qui forment autant de possibilités de configuration et de classification. Dans un système de séparation par membrane, un flux d'alimentation traverse la membrane sous l'effet d'une force de transfert. Sous l'action de cette force, les entités capables de traverser la membrane se retrouvent dans le **filtrat**, appelé

aussi **perméat**. Le fluide qui reste en deçà de la membrane est appelé **retentât**, il circule généralement tangentiellement à la membrane.

Pour chaque application, le flux ou les composants présentant un intérêt sont déterminés.

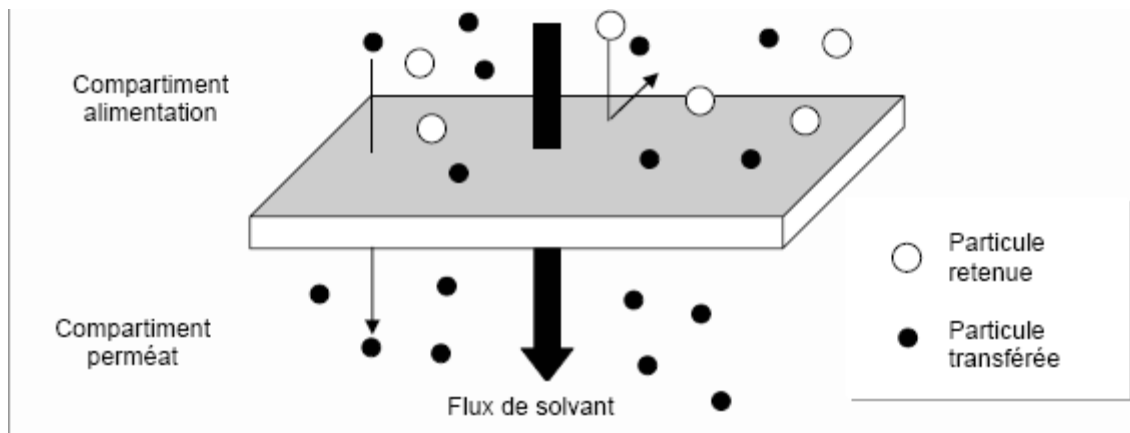


Figure 5.1 Membrane sélective (adapté après Malleval et al 1996) [92]

5.3 Les différentes opérations de filtration

Il est d'usage de classifier les opérations de séparation par membrane selon la force motrice permettant d'opérer la séparation. On peut distinguer ainsi les procédés basés sur :

- Un gradient de pression (osmose inverse (OI), nanofiltration (NF), ultrafiltration (UF), microfiltration (MF)). Ces opérations sont dites baromembranaires,
- Un gradient de concentration (pervaporation, dialyse)
- Un gradient de potentiel électrique (électrodialyse (ED)).

L'électrodialyse (ED), est un procédé fondamentalement différent. Plutôt que de faire passer l'eau à travers la membrane, les ions migrent à travers la membrane sous l'effet d'un potentiel électrique. Le rôle de l'ED se limite à l'élimination des espèces ioniques.

Ces procédés membranaires (qui se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer) sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. Ils sont utilisés aussi bien au cœur des procédés, en remplacement ou couplage avec des procédés conventionnels, pour les utilités, pour la réduction à la source des effluents avec récupération de matière première ou pour le traitement en bout de chaîne des effluents.

Schématiquement, la microfiltration retient les particules, l'ultrafiltration les macromolécules, la nanofiltration les ions divalents, l'osmose inverse ne laissant passer que le solvant (eau généralement). Plus le procédé retient des entités de petite taille, plus la pression à appliquer est forte (moins d'un bar pour la microfiltration, jusqu'à plusieurs dizaines de bar pour l'osmose inverse) et plus la consommation énergétique est élevée. La consommation énergétique dépend également de la vitesse tangentielle de circulation du fluide.

Les techniques de MF, UF NF et OI sont généralement associées à d'autres procédés, soit physico-chimiques tels que : la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif, et les techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse

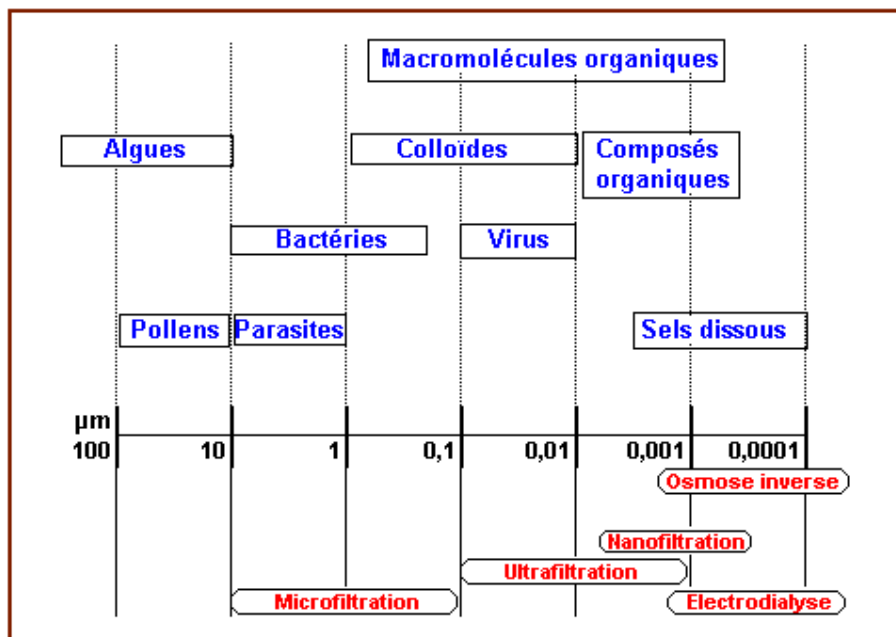


Figure 5.2 Différentes opérations de filtration

5.4 Sélection du procédé

Les critères de sélection d'un procédé à membrane dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles de la membrane (dimensions, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamiques de travail (pression transmembranaire et vitesse tangentielle de circulation du fluide).

Dans la littérature, les membranes sont généralement classées suivant trois paramètres: la taille nominale des pores, le seuil de coupure en terme de masse molaire, plus connu sous son appellation anglaise « Molecular Weight Cut Off » (MWCO) exprimé en Daltons (Da) et la perméabilité à l'eau pure à 25°C.

La figure simplifiée suivante permet de mieux comprendre comment sélectionner le meilleur procédé à membranes selon des critères de qualité et de traitement donnés (adapté d'un article de Bergman et Lozier, 1993).

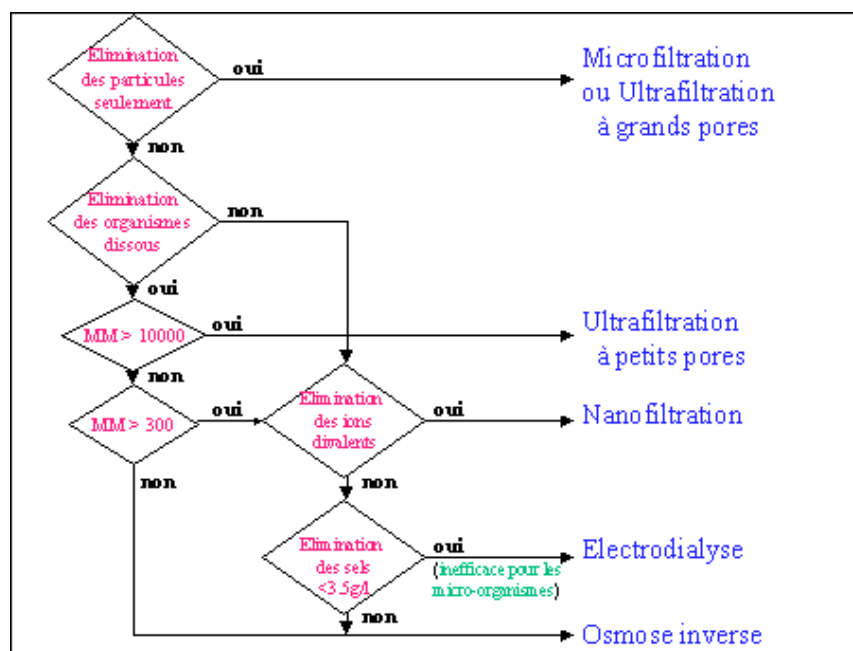


Figure 5.3 Organigramme pour la sélection du procédé membranaire

Si l'objectif à atteindre lors du traitement, est d'enlever simplement les matières en suspensions, la microfiltration est le procédé de choix. A la technique de la microfiltration, on peut préférer l'ultrafiltration à *grands pores*, dont le seuil de

coupure se situe entre 20 KDa et 10 KDa, ceci pour éliminer plus efficacement les virus, si l'on accepte des flux moins élevés.

S'il est nécessaire d'enlever des substances organiques dissoutes, on doit connaître leur poids moléculaire. Pour une eau colorée contenant des substances humiques dont le poids moléculaire est supérieur à 10 KDa, on choisira l'ultrafiltration à *petits pores*.

En ce qui concerne la nanofiltration, le seuil de coupure se situant environ à 0.3 KDa, les membranes de NF enlèvent une partie importante de la matière organique dissoute. La nanofiltration s'avère donc être le procédé de choix si les besoins d'élimination des composés inorganiques sont limités aux ions divalents, comme c'est le cas pour l'adoucissement

Le dernier point permet de choisir entre l'électrodialyse et l'*osmose inverse*, par rapport aux besoins d'élimination des sels. Le choix de l'ED se base principalement sur des critères de consommation d'énergie. Bien sûr, s'il est nécessaire d'enlever des produits organiques à faible masse moléculaire, la seule solution est alors d'utiliser l'OI.

Par ailleurs, il est bien évident que l'on peut atteindre un niveau de traitement donné, en associant des procédés par membranes (surtout la MF et l'UF) avec des procédés conventionnels, tels que l'adsorption par charbon actif, la coagulation et l'oxydation chimique et biologique

5.5 Les mécanismes de filtration

Les mécanismes de filtration sont différents suivant les procédés :

- En MF, UF et NF, les membranes sont poreuses et les mécanismes sont la convection et la diffusion dans les pores de la membrane ; la convection domine en MF ; la diffusion est prépondérante en NF.
- Pour l'OI, la membrane est dense et le mécanisme est une solubilisation puis une diffusion dans le matériau membranaire.

Ces procédés sont utilisés aussi bien au cœur des procédés, en remplacement ou couplage avec des procédés conventionnels, pour les utilités (eau ultrapure...), pour la réduction à la source des effluents avec récupération de matière première ou pour le traitement en bout de chaîne des effluents.

5.6 Avantages et inconvénients des procédés membranaires

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux. Dans la plupart des cas:

- Le procédé est réalisé à température ambiante, ce qui permet de traiter les produits thermosensibles
- Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation
- Il n'y a pas d'utilisation de réactifs chimiques (coagulants, floculants, désinfectants, ajustement de pH)
- La séparation est fondée sur des critères physiques (diamètres de pores) et ne fait pas intervenir de réactifs chimiques comme extractant (solvants, acides, bases...), réactifs qui sont, en général, une source importante de pollution.
- Une eau produite de qualité constante en termes d'élimination des particules et des microbes, indifféremment de la qualité de l'eau d'alimentation
- les installations sont modulables et peuvent fonctionner en continu
- les installations sont compactes
- De plus, ces procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de 1 à quelques dizaines de kWh/m³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés. Leur consommation énergétique est faible (quelques kWh/m³ de perméat) par rapport à des procédés thermiques (de 100 à 900 kWh/m³ de produit traité pour un évaporateur, avec ou sans effets multiples) [93]

Ces techniques à membranes présentent aussi quelques inconvénients tels que :

- Le colmatage des membranes, qui perturbe le fonctionnement du procédé ;

- La sélectivité imparfaite qui n'est jamais égale à 100 % ;
- La durée de vie parfois limitée des membranes, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage, soit par une mauvaise conduite du procédé.

5.7 Classification des membranes

5.7.1 Type de structure

Dans le domaine de l'eau potable, pour des raisons pratiques et économiques, les matériaux employés sont essentiellement des polymères. Il existe trois types de structures possibles pour les membranes polymériques :

- Les membranes symétriques ou isotropes : qui possèdent des pores réguliers et cylindriques. Ces membranes ne sont presque plus utilisées de nos jours à cause de leur faible perméabilité.
- Les membranes de deuxième génération asymétriques ou anisotropes : qui sont formées d'une couche filtrante dénommée « peau », d'une épaisseur de 0,1 à 0,5 μm , disposée sur une couche poreuse servant de support
 - membrane asymétrique homogène : les deux couches sont fabriquées à partir du même matériau.
 - membrane asymétrique composite : les deux couches sont composées de matériaux différents

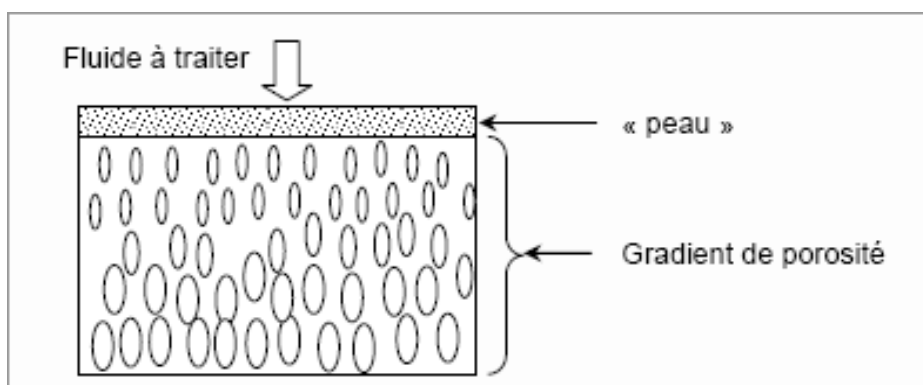


Figure 5.4 Représentation schématique d'une membrane asymétrique

5.7.2 Types de membranes

Selon la nature des matériaux constitutifs on parle de

- Membranes organiques

Fabriquées pour la plupart à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc). On peut noter qu'environ 90% des membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) sont constituées de membranes organiques.

Le choix du polymère dépend d'un point de vue pratique de la résistance que l'on désire fournir à la membrane face aux produits chimiques, à la pression, à la température et à la biodégradation.

- Les membranes minérales

Composées de corps entièrement minéraux (céramique, métal fritté, verre), elles permettent de travailler dans les conditions extrêmes de température et d'agressivité chimique.

- Les membranes composites

Elles sont apparues il ya une dizaine d'années, et sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est plus fine que celle des autres membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches ,différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques, organo-minérales ou minérales.

- Les membranes échangeuses d'ions

Elles possèdent des groupements fonctionnels échangeurs d'anions de cations, voir les deux (membranes bipolaires); Elles sont encore peu utilisées en MF et UF.

5.8 Différentes configurations des membranes

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système : elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères [Zeman et Zydney 1996] d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser

les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien).

Les modules ainsi proposés dans le commerce présentent diverses configurations (d'après [Aptel et Buckley 1996] [94]. Pour pouvoir assembler des membranes en modules, il faut concilier plusieurs objectifs contradictoires et donc consentir à un compromis entre le fait de :

- maximiser la surface par module,
- s'assurer de la bonne distribution du débit à l'intérieur du module,
- minimiser la polarisation de concentration et l'accumulation des matières en suspension à la surface de la membrane,
- minimiser la consommation d'énergie.

Les types de conditionnement pour les membranes organiques sont très variés, la géométrie va de membranes planes empilées les unes sur les autres à des modules spiralés permettant une compacité maximale du système, en passant par des fibres creuses d'un diamètre d'environ 1 mm avec une couche active qui peut être soit à l'intérieur ou à l'extérieur .

5.8.1 Les modules plans

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Leur arrangement permet une circulation en parallèle ou en série. Ce type de module présente un faible volume et une bonne accessibilité des membranes. Les surfaces de filtration vont de 100 à 400 m² par m³ occupé par le module.

5.8.2 Les modules spiralés

Les feuilles de membranes planes sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat. Cette configuration se rencontre principalement dans le dessalement de l'eau. Leur compacité est importante (de l'ordre de 900 m².m⁻³)

mais pour les eaux turbides, un prétraitement est nécessaire pour éviter tout encrassement. Ce type de modules est utilisé uniquement en NF et OI.

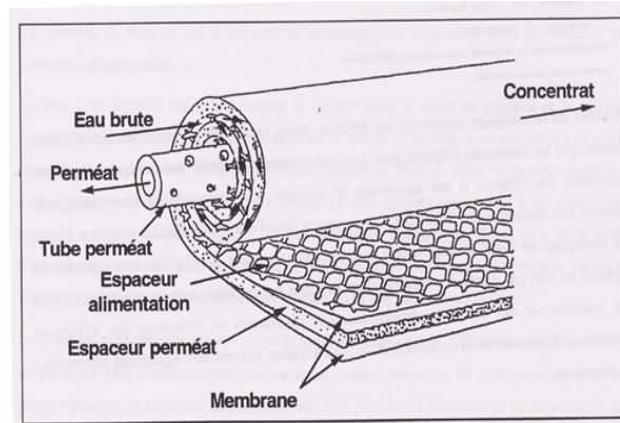


Figure 5.5 Module spirale

5.8.3 Les modules tubulaires

Ils comportent une ou plusieurs membranes inorganiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un porte tube en PCV ou en acier inoxydable, soit en série, soit en parallèle, proposant ainsi des compacités dépassant rarement $300 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. L'écoulement à l'intérieur des tubes est turbulent. Un des inconvénients de ces membranes est un prix par module élevé.

5.8.4 Les modules fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres assemblées en parallèle, dont le diamètre est de l'ordre du mm conduisant à des compacités souvent supérieures à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment eau traitée (perméat) et l'alimentation en eau brute.

L'alimentation peut se faire :

- à l'intérieur (interne-externe) : l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres ; il y a écoulement tangentiel canalisé entre les fibres.
- à l'extérieur (externe-interne) : l'eau à traiter circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres ; l'écoulement entre les fibres est libre.

L'écoulement à l'intérieur de ces fibres devrait être laminaire. Pour ces membranes, les risques d'obstruction sont très élevés et elles ne peuvent être utilisées que pour le traitement d'une eau avec peu de solides en suspension.

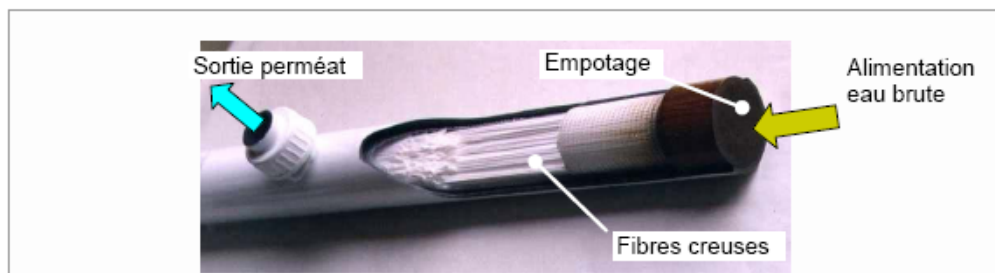


Figure 5.6 Module à fibre creuse

Les fibres creuses supportent des rétrolavages. Il est à noter que les modules les plus utilisés dans le domaine du traitement de l'eau au sens large sont les modules à fibres creuses (UF et MF) ainsi que les modules spiralés (NF et OI).

5.8.5 Membranes immergées

Les membranes de MF et d'UF sont aussi utilisées dans les bioréacteurs à membranes (BRM). Le module de membrane est immergé dans le bassin d'aération. Le perméat est soutiré par aspiration ce qui évite de pressuriser le bioréacteur et ainsi la pression transmembranaire sera inférieure à 1 bar.

Tableau 5.1 Description des modules

Module	Description	Caractéristiques	Matériau
Tubulaire	Membranes sous forme de tube (jusqu'à 13 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie simple - Faible compacité - Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> - organique (rare) - minéral
Multi-canal	Barreau percé de plusieurs canaux (3 à 30)	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure compacité que la tubulaire - Technologie simple - Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars - Coûts d'installation relativement importants 	<ul style="list-style-type: none"> - minéral
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité de filtration élevée - Coût moindre - Bonne compacité - Sensibilité au colmatage (pré-traitement nécessaire) - Difficultés possibles au nettoyage - Réservé aux produits peu concentrés et au traitement d'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - organique
Plans	Membranes planes	<ul style="list-style-type: none"> - Système plus souple et plus modulable - Visualisation du perméat produit par chaque élément - Système peu compact - Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevées 	<ul style="list-style-type: none"> - organique - minéral (rare)
Fibres creuses	Membranes sous forme de capillaire (tube de 1 à 2 mm de diamètre)	<ul style="list-style-type: none"> - Compacité élevée - Canaux très fins de l'ordre d'un cheveu- Fragile - Sensibilité au colmatage - Inapplicable hors traitement de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - organique

5.9 Modes de fonctionnement

Les membranes peuvent être utilisées en filtration selon deux fonctionnements principaux. La filtration tangentielle et la filtration frontale. Ces deux modes sont très importants et correspondent à deux technologies et deux approches complètement différentes de la filtration.

La filtration à flux tangentiel/flux croisé, notée T.F.F/C.F.F (Tangential Flow Filtration/Cross Flow Filtration) a été mise au point pour diminuer les effets indésirables et problématiques du colmatage des pores en surface de la membrane et du phénomène dit du "gâteau". Elle se distingue du mode de

filtration classique frontale notée DEF (Dead End Flow) par le mode d'introduction du flux d'alimentation sur le média filtrant.

5.9.1 Frontal

En mode frontal (figure 5.8), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer le colmatage par la formation d'un gâteau. Cela exige un nettoyage périodique.

Ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes.

La plus simple à mettre en oeuvre et la moins onéreuse est la filtration frontale dont le principe est de filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure 5.8). Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane. Ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire. La filtration frontale est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle. Par contre, ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatante le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante. Dans ce dernier domaine la filtration frontale est aussi appréciée du fait que cette technologie est compacte et donc plus facilement stérilisable qu'un circuit qui fait intervenir plusieurs pompes.

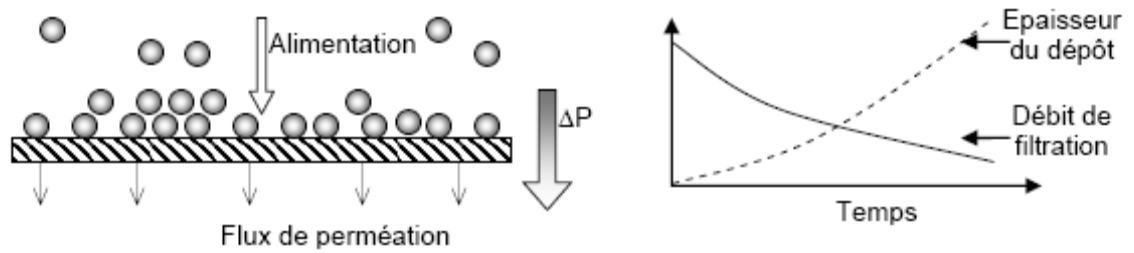


Figure 5.8 Présentation du fonctionnement de la filtration frontale [95]

La filtration tangentielle est par contre utilisée quasi systématiquement lorsque les fluides ont des taux de matière en suspension élevés.

5.9.2 Tangentiel

En filtration tangentielle le flux d'alimentation s'écoule parallèlement à la membrane entraîné par une pompe. Au fur et à mesure de son passage, le perméat, composé du fluide et des solutés s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le concentré contenant les particules et solutés de taille supérieure diamètre des pores est récupéré en sortie.

Ce procédé a donc trois flux. Il ya une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le concentré ou retentat). Le débit du flux d'alimentation crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant.

En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît. Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire. La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler – une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures) – avec un flux de perméation à peu près constant.

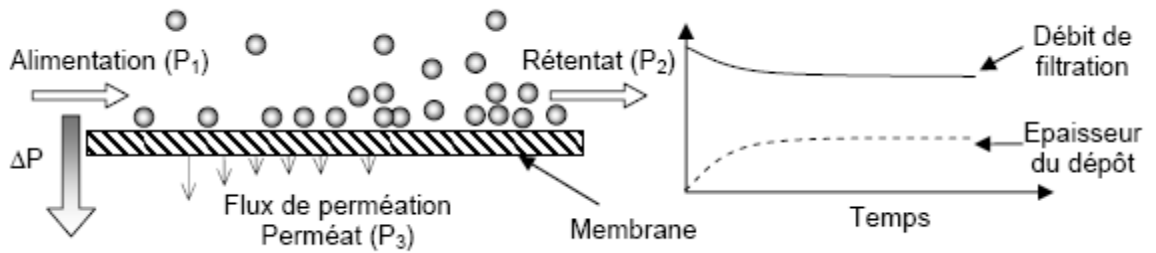


Figure 5.9 Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle.

Il est à noter, qu'à l'échelle laboratoire les volumes à utiliser sont plus grands qu'en écoulement frontale (Belfort et al 1994. Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante :

$$\Delta P = \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) - P_3 = PTM \quad \text{eq 5.1}$$

Avec ΔP la pression transmembranaire, P_1 la pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane, P_2 la pression en sortie de module (reliée à P_1 par la perte de charge dans le module), et P_3 la pression dans le compartiment rétentat souvent égale à la pression atmosphérique.

Il est possible avec ce type de fonctionnement, lorsque l'opération fonctionne à des faibles pressions d'éviter l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane cela correspond à des conditions de fonctionnement en dessous du flux critique. Les points faibles de ce type de fonctionnement sont le prix de l'investissement et de l'énergie consommée par les pompes de circulation.

5.9.3 Flux constant ou pression constante

Dans les exemples précédents, la filtration a été présentée avec une pression appliquée sur la membrane. Le gradient de pression peut être généré par le fonctionnement d'une pompe qui fait circuler le liquide au dessus de la membrane ; la pression transmembranaire étant régulée par une vanne en fin de module (Figure 5.10). L'opération fonctionne alors à pression constante.

Si par contre la pompe est installée coté perméat le flux de perméation est régulé par la pompe et l'opération fonctionne alors à flux constant.

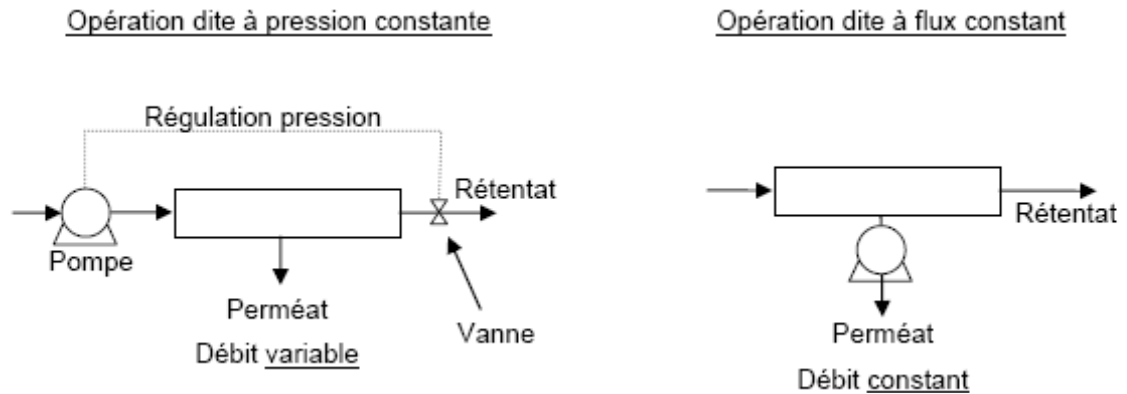


Figure 5.10 Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant.

Selon le type de technologie utilisée, le système de filtration peut donc fonctionner soit, à flux constant soit à pression constante. La filtration à flux constant est préférée dans la littérature par les travaux de Defrance et al. (1999) et de Field et al. (1995), dont l'argument principal avancé est que la pression n'est pas le facteur décisif d'une filtration mais le flux. Donc fixer le flux permet de mieux contrôler l'opération. De même pour la détermination du flux critique les travaux de Metsamuuronen et al. (2002) utilisent le flux constant.

5.10 Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée, dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer.

La sélectivité s'exprime par un taux de rétention du soluté par la membrane noté TR, ou par un facteur de sélectivité [96] :

$$TR=1- (C_{SP} / C_{SA}) \quad \text{eq 5.2}$$

La transmission est définie comme l'inverse du taux de rétention.

5.10.1 Seuil de coupure

Le SC d'une membrane indique à partir de quelle masse moléculaire les particules sont retenues à plus de 90%. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes

Le SC est mesuré en Da ou KDa (1 Da =1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, le pH le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. C'est pour ces raisons qu'il existe de grandes différences entre les SC rapportés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC. Même si le caractère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique, car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles [97].

5.10.2 Perméabilité d'une membrane (A)

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_P) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = J_P / \Delta P_m \quad \text{eq 5.3}$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_P) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_p = Q_p / S \quad \text{eq 5.4}$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation 3, dans l'équation 2, on obtient :

$$A = Q_p / S \Delta P_m \quad \text{eq 5.5}$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m . Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane.

5.10.3 Resistance d'une membrane (R_m)

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = 1/A = S \Delta P_m / Q_p \quad \text{eq 5.5}$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire. En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = 8 \delta / n_p \pi r_p^4 \quad \text{eq 56}$$

Où δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité [98].

5.11 L'ultrafiltration

L'ultrafiltration présente deux caractéristiques qui en font une opération particulièrement adaptée au traitement de l'eau :

- d'une part, la taille des pores permet d'assurer la rétention des bactéries et des virus tout en laissant passer les sels dissous ce qui permet d'allier sécurité alimentaire et conservation de l'équilibre minéral, tous deux indispensables pour une eau destinée à la consommation ;
- d'autre part, l'ultrafiltration met en oeuvre des pressions transmembranaires relativement faibles comparées à la nanofiltration ou l'osmose inverse, ce qui a pour conséquence de limiter les coûts d'exploitation associés à la consommation énergétique, cette dernière étant liée à la pression transmembranaire.

5.12 Le Colmatage

Le colmatage est le processus qui a pour conséquence une diminution des performances de la membrane, provoquée par le dépôt de solides suspendus ou dissous sur la surface externe de la membrane, sur les pores de la membrane ou à l'intérieur des pores de la membrane.

Le problème de colmatage est le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire, ce sujet fait l'objet de nombreuses études de recherche portant sur la modélisation du colmatage, sur les indices de colmatage (Schippers et al. 1980, Boerlage et al. 2004, Hong et al, 2006, Khirani et al., 2006) ou sur les mécanismes de colmatage (Schäfer et al., 2000, Tamas et al., 2004)

Les principaux agents colmatants peuvent se répartir en trois principales catégories :

- les composés minéraux parmi lesquels on compte les argiles et limons sous forme colloïdale, mais aussi des métaux (aluminium, fer, manganèse) et des sels dont les sulfates et carbonates de calcium,
- les composés biologiques : micro-organismes qu'ils soient morts, vivants ou sous forme de débris qui peuvent donner lieu au colmatage par effet stérique et à la formation de bio films,
- les composés organiques d'origine naturelle (acides humiques et fulviques, protéines, polysaccharides) ou les polymères utilisés en coagulation floculation lorsqu'il y a lieu.

De ce fait, les nombreux travaux de recherche réalisés jusqu'à présent dans le but de mieux appréhender le colmatage portent tant sur des suspensions colloïdales modèles (protéines, argiles...) que sur des eaux réelles ou dérivées d'eaux réelles (substances humiques du commerce par exemple).

De plus une distinction supplémentaire a été introduite par de nombreux chercheurs quant à la nature réversible ou irréversible du colmatage.

On parle en effet de colmatage réversible lorsque les performances initiales de la membrane peuvent être récupérées soit après simple rétrolavage (à l'eau pure ou perméatée), soit après nettoyage chimique.

Si le flux initial n'est pas récupéré après nettoyage chimique, on parle alors de colmatage irréversible.

A titre d'exemple, Wiesner et al. (1992), mentionnent la combinaison de deux mécanismes responsables du colmatage d'une membrane d'ultrafiltration. Après formation d'une couche de gel liée au dépassement de la limite de solubilité dans la couche de polarisation de concentration, des phénomènes d'adsorption se développeraient.

Childress et Deshmuk (1998), ont montré par la mesure du potentiel « zêta » que les macromolécules de type substances humiques s'adsorbent à la surface membranaire et que leurs groupes fonctionnels, chargés négativement, dominent la charge de surface de la membrane.

5.12.1 Mécanismes de colmatage en ultrafiltration

Les mécanismes de colmatage des membranes demeurent complexes. D'une part le colmatage dépend des propriétés de la membrane, notamment de leurs propriétés physico-chimiques mais aussi de leur porosité ainsi que de leur morphologie (nature de la surface membranaire). D'autre part, il est également fonction des caractéristiques des MON (masse moléculaire, caractère aromatique/hydrophobe, charge, etc.) ainsi que des conditions hydrodynamiques, de la force ionique et de la concentration de soluté.

Les principaux phénomènes de colmatage sont [99] (Figure 1-9)

- Accumulation/dépôt de matière sur la surface de la membrane
- Blocage des pores
- Adsorption de molécules sur le matériau membranaire

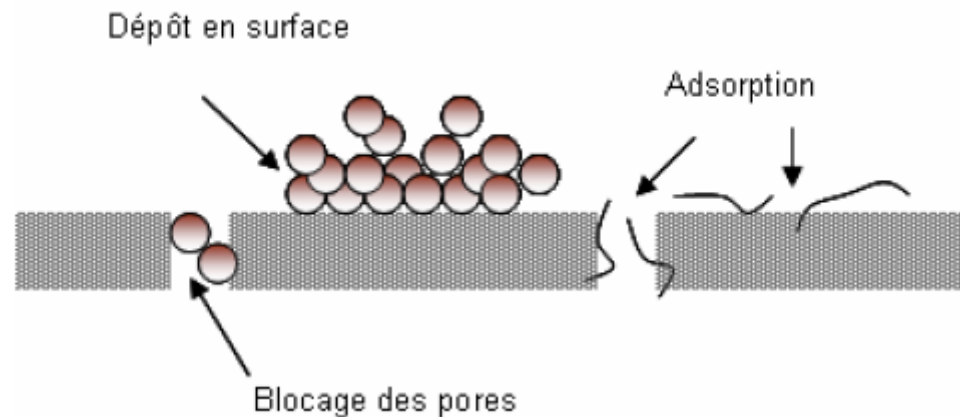


Figure 5.11 Schématisation des différents mécanismes de colmatage d'une membrane d'UF

(i) Dépôt de matière en surface

Ce mécanisme intervient lorsque la solution à traiter contient des matières en suspension, et/ou colloïdales. Ces matières constituent alors une couche poreuse appelée gâteau de filtration ou dépôt dans lequel peuvent venir aussi s'accumuler des matières organiques. Ce colmatage est généralement réversible par lavage ou rétrolavage à l'eau.

(ii) Blocage des pores

Il s'agit de la pénétration et du blocage, partiel ou total, des pores de la membrane par des matières en suspension, dont la taille est proche de celle des pores de la membrane. Ce phénomène est important en microfiltration, mais il n'intervient quasiment pas en ultrafiltration. Un rétrolavage permet généralement d'éliminer ce colmatage.

(iii) Adsorption

Les solutés ayant une affinité physico-chimique pour le matériau membranaire peuvent s'y adsorber. Cela entraîne une augmentation de la résistance au transfert. Ce mécanisme de colmatage est dit irréversible hydrauliquement. Des lavages chimiques sont nécessaires afin de casser les liaisons soluté-membrane.

5.12.2 Modélisation du colmatage- Modèle des résistances hydrauliques en série

Lors de la filtration d'un solvant pur, la loi de Darcy est utilisée pour traduire le lien de proportionnalité entre le flux de perméat J , et la pression transmembranaire, P_{tm} :

$$J = \frac{P_{tm}}{\mu_s \cdot R_m} = Lp_0 \cdot P_{tm} \quad \text{Eq. 5-7}$$

Où :

R_m : Résistance de la membrane (m^{-1})

Lp_0 : Perméabilité de la membrane au solvant ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)

μ_s : Viscosité du solvant à la température de l'expérience (Pa.s)

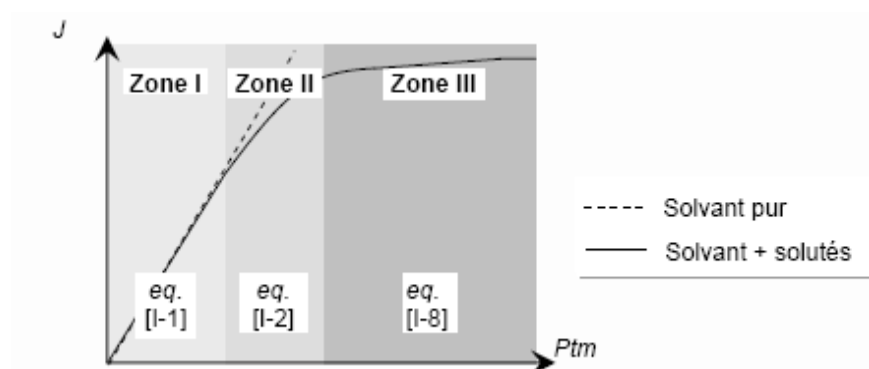


Figure 5.12 Evolution du flux J avec la pression transmembranaire P_{tm}

Lors de la filtration d'eaux réelles, on observe au cours du temps une diminution de la perméabilité de la membrane, due au phénomène de colmatage.

Une des approches possibles est de considérer que chacun des mécanismes conduit à une résistance au transfert s'ajoutant à la résistance de la membrane. C'est le modèle des résistances en série.

$$J = \frac{Ptm}{\mu(R_m + R_d + R_b + R_a)}$$

Eq. 5-8

Avec :

R_d : Résistance due au dépôt en surface (m^{-1})

R_b : Résistance due au blocage des pores (m^{-1})

R_a : Résistance due à l'adsorption (m^{-1})

Chacune des contributions est généralement estimée en regard de sa réversibilité et des moyens à mettre en oeuvre pour y remédier (nettoyage chimique, rétrolavage...)

- Modèle du colmatage particulaire en filtration frontale

La loi classique de filtration frontale a été proposée à l'origine sous la forme suivante par Hermans et Bredee (1936).

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n$$

eq 5.9

Avec :

t : Temps de filtration (sec)

V : Volume filtré total (mL)





K : Constante obtenue par la pente du graphe

N : Caractéristique spécifique du modèle

Tous les modèles de filtration classique exprimés sous la forme présentée dans l'équation I-9 avec la puissance n caractérisent un modèle spécifique : $n = 0$ pour la filtration sur gâteau, $n = 1$ pour le blocage intermédiaire, $n = 1,5$ pour l'obstruction des pores, et $n = 2$ pour le blocage complet des pores.

Ensuite, différentes lois de filtration ont été proposées par Hermia (1982)[100] selon les mécanismes de colmatage. Cette loi explique le comportement du flux sous une condition de pression transmembranaire constante (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 Différents modèles empiriques de filtration en frontale

Loi	Description		Equation
Filtration sur gâteau	Dépôt de particules plus grandes que la taille des pores sur la surface de la membrane		$\frac{t}{V} = a_1V + b_1$
Blocage complet (Blocage des pores)	Obstruction des pores par des particules non superposées et bouchage des pores		$-\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = a_2t + b_2$
Blocage intermédiaire (Adsorption long-terme)	Obstruction des pores par des particules superposées qui vont boucher les pores		$\frac{1}{J} = a_3t + b_3$
Blocage standard (Obstruction des pores)	Dépôt des particules plus petites que la taille des pores sur les parois des pores et réduction de la taille des pores		$\frac{t}{V} = a_4t + b_4$

V est le volume cumulé du perméat au temps t , J_0 est le flux initial, J est le flux final, et a et b sont les paramètres du modèle.

Les coefficients linéaires, a_1 et b_1 , du modèle de filtration sur gâteau peuvent être reliés aux paramètres quantitatifs physiques par les équations suivantes :

$$a_1 = \frac{\mu\alpha_c C}{2A^2 \cdot \Delta P}$$

Eq. 5.10

$$b_1 = \frac{\mu R_m}{\Delta P \cdot S}$$

Eq. 5.11

- μ : Viscosité du perméat (Pa.s)
 α_c : Résistance spécifique de dépôt ($m.kg^{-1}$)
 R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})
 ΔP : Pression transmembranaire (bar)
 S : Surface de la membrane (m^2)
 C : Concentration à la membrane ($mg.L^{-1}$)
 a_1 : Pente de la partie linéaire de l'équation $t/V = f(V)$
 b_1 : Ordonnée à l'origine

5.12.3 Paramètres influençant le colmatage

Le colmatage des membranes résulte d'un grand nombre de facteurs qui interfèrent, comme l'indique la figure 5.13 (Fane 1992) [101]

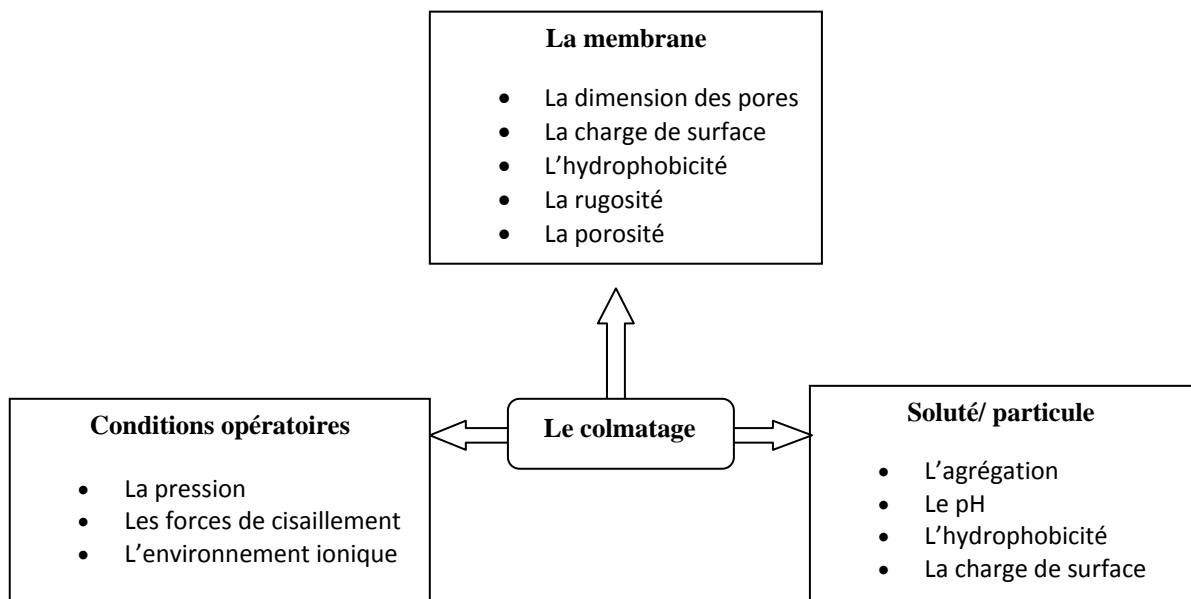


Figure 5.13 Paramètres influençant le colmatage

5.12.4 Différents types de colmatage

- Colmatage par entartrage

L'entartrage sur une membrane est principalement causé par :

- le dépassement de la limite de solubilité des composants inorganiques, c'est-à-dire qu'il y a une sursaturation
- l'augmentation rapide de la vitesse de déposition. Des sels sursaturés vont précipiter sur la surface de la membrane et construire une couche fine qui bloque le transfert de matière à travers la membrane.
- L'entartrage a toujours lieu à la surface de la membrane car la concentration des sels est augmentée près de la membrane par la polarisation de concentration. Les dépôts de tartre rencontrés le plus fréquemment dans le dessalement comportent du carbonate de calcium (CaCO_3), du sulfate de calcium ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$), de l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et des dépôts de silice (SiO_2 , CaSiO_3 , MgSiO_3 , etc....).

- Colmatage par dépôt

Le colmatage par dépôt peut être de deux natures différentes qui peuvent coexister:

- le colmatage particulaire ou colloïdal : des colloïdes peuvent être agglomérés et adhérer à la membrane. Les colloïdes les plus courants sont des argiles de silicate d'aluminium (0,3-1 μm) et des colloïdes de fer. Les microorganismes déposés font aussi partie de ce colmatage.
- le colmatage par la matière organique : la dégradation de la matière organique produit une matrice de macromolécules appelée acide humique. Les matières organiques dans les eaux salées sont principalement des substances humiques à des concentrations entre 0,5 à 20 mg.L^{-1} pour l'eau saumâtre et jusqu'à 100 mg.L^{-1} de COT pour l'eau de mer en surface (Fritzmann et al. 2007).

- Le bio-colmatage

Toutes les eaux de mer contiennent des microorganismes tels que des bactéries, des algues, des virus, etc. Ces microorganismes excrètent des substances polymériques extracellulaires qui adhèrent à la surface de la membrane et provoquent la formation d'un biofilm. La première étape de la formation du biofilm est probablement l'adsorption des molécules organiques sur la surface de la membrane. Cette couche organique conditionne la surface de la

membrane et améliore l'adhésion des microorganismes. L'étape suivante est donc l'adhésion des microorganismes sur la surface de la membrane conditionnée.

Cette étape est suivie par l'adhésion microbienne, la croissance des cellules adhérentes et par la suite la production de polymère extracellulaire. Nous avons vu qu'une eau de mer contient tous les éléments nécessaires pour le développement de micro-organismes

5.12.5 Indicateurs de colmatages

Les indicateurs de colmatage ont été développés dans l'objectif d'intégrer les facteurs susceptibles de jouer un rôle sur le colmatage (taille, nature, caractéristiques physico-chimiques des composants ...) en un seul paramètre. Ce paragraphe vise à faire un inventaire des tests développés et utilisés jusqu'à présent afin d'en voir les avantages mais aussi les limitations.

- Standard Density Index (SDI)

IL s'agit d'un test (test D 4189-95) adopté en 1995 par l'American Society for Testing and Materials (ASTM). C'est le test actuellement le plus utilisé dans le traitement de l'eau.

Le principe de ce test [102] (Schippers et Verdouw 1980) consiste à déterminer l'encrassement d'un filtre en acétate de cellulose de 47 mm de diamètre et présentant une taille de pores de 0,45 µm après 15 minutes de filtration frontale de la suspension à traiter. La pression est maintenue constante à 2,1 bars (30 psi).

$$SDI = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{15} \times 100 \quad \text{eq 5.12}$$

où

t_1 est le temps nécessaire pour filtrer les premiers 500 mL de solution, et t_2 le temps nécessaire pour filtrer 500 mL de solution à compter de 15 min du début de la filtration.

Si le terme, appelé pouvoir encrassant, est supérieur à 75, la seconde mesure (t_2) doit être réalisée après 10 ou 5 minutes de façon à descendre au-dessous de 75.

Un indice de colmatage supérieur à 5 dénotera le caractère particulièrement colmatant de l'effluent à traiter (Figure 5.14).

SDI < 3	Peu ou pas de colmatage
3 > SDI < 5	Colmatage classique
SDI >5	Colmatage excessif

Figure 5.14 Valeurs repère du SDI

L'inconvénient majeur mis en évidence expérimentalement par Schippers (Schippers et Verdouw 1980) est la non-linéarité entre cet index et la concentration de la suspension. Ceci est principalement dû au fait que seule la filtration sur dépôt est prise en compte dans le SDI. De ce fait cet indicateur ne peut pas être considéré comme outil prédictif pour décrire l'évolution du flux en cours de filtration.

C'est pourquoi ces mêmes auteurs proposent un indicateur de colmatage, le Modified Fouling Index (MFI) basé sur la considération d'une succession de mécanismes.

- Modified Fouling Index (MFI)

Directement dérivé du Fouling Index, le Modified Fouling Index (MFI) met en oeuvre le même matériel dans des conditions opératoires identiques à savoir : une filtration frontale à gradient de pression imposé.

Il s'agit ici de décomposer la filtration en trois étapes intervenant successivement : blocage de pores, formation d'un gâteau incompressible et formation d'un gâteau compressible.

Pour une filtration frontale à pression constante, la formation d'un gâteau incompressible conduit à une relation linéaire entre t/V et V (Figure 5.15).

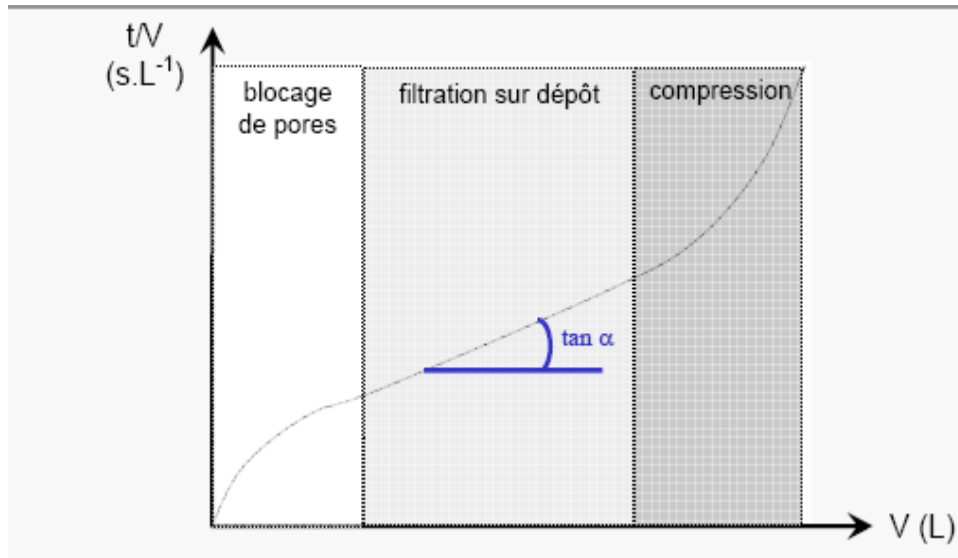


Figure 5.15 : Détermination graphique du MFI

Le MFI est alors déterminé graphiquement en prenant la pente de la partie linéaire du tracé $t/V=f(V)$.

L'indicateur MFI correspond spécifiquement au colmatage par formation d'un gâteau à la surface de la membrane.

Comme une membrane de $0,45 \mu m$ est utilisée dans ce test, et pour se différencier d'un autre indicateur développé ultérieurement, l'indicateur est noté $MFI_{0,45}$.

La valeur de l'indicateur de colmatage déterminée à des conditions de température et de pression différentes peut être ramenée à une température de $20^\circ C$ et à une pression de $210 kPa$, considérées comme les conditions standard, avec la relation suivante :

$$MFI_{0,45} = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \cdot \frac{P_{tm}}{210} \cdot \tan \alpha$$

$$\frac{\mu}{2 \Delta P S^2} = MFI_{0,45} = \tan \alpha$$

eq 5.13

Bien qu'amenant une amélioration par rapport au SDI, le $MFI_{0,45}$ présente tout de même des limitations pour la prévision du colmatage. De façon à lever certaines de ces limites, une adaptation de ce paramètre a été développée.

Pour mieux décrire le colmatage occasionné par de petites particules, des travaux ont porté sur l'adaptation du MFI à l'ultrafiltration [Boerlage *et al.* 2002) [102] donnant lieu à un indicateur noté MFI-UF :

$$MFI-UF = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \cdot \frac{Ptm}{Ptm_0} \cdot \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \cdot \frac{d(t/V)}{dV} \quad \text{eq 5.14}$$

où

Ptm_0 et A_0 correspondent aux conditions standard de détermination du Fouling Index alors que Ptm et A sont relatifs aux conditions opératoires utilisées.

CHAPITRE 6

PROCEDES HYBRIDES

Le prétraitement conventionnel est encore très majoritairement utilisé dans les usines de dessalement. La filière de prétraitement conventionnel dans une usine de dessalement de l'eau de mer comporte généralement les étapes suivantes (Figure 6.1) :

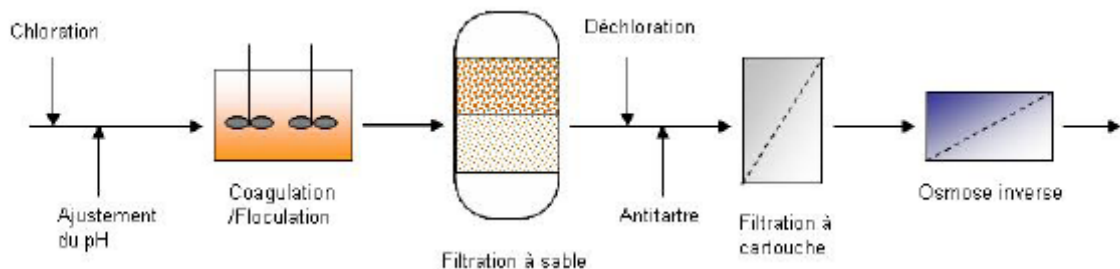


Figure 6.1 Filière de prétraitement conventionnel

Cependant, en raison des limitations du prétraitement conventionnel, un intérêt croissant s'est porté sur l'utilisation de procédés membranaires basse pression tels que la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration (NF).

Parmi les trois procédés, l'UF semble le choix le plus courant dans les recherches et les essais à l'échelle pilote

Selon l'application envisagée, le procédé d'osmose inverse n'est pas toujours efficace lorsqu'il est employé seul. Des procédés hybrides couplant les procédés membranaires tels que la MF et l'UF avec des procédés traditionnels de traitement des eaux peuvent être imaginés pour à la fois mieux éliminer les composés organiques dissous et protéger les membranes d'UF ou de MF contre le colmatage de la membrane qui conduit à la chute du flux et donc des performances du procédé de prétraitement

De nombreux essais pilotes ont été menés avec des membranes d'UF en prétraitement avant osmose inverse et des installations industrielles ont vu le jour depuis quelques années. Une valeur du SDI faible peut être obtenue, même avec une fluctuation forte de la qualité de l'eau brute à cause de période d'orage ou de bloom algal, ce qui permet d'obtenir un flux de perméat d'osmose inverse élevé et stable même pendant l'opération sur le long terme (Pearce et al. 2004)[104]

6.1 Couplage coagulation et filtration membranaire

De nombreux essais pilotes sont en cours et ont eu lieu sur la coagulation d'eaux de mer. Toutefois, peu de ces travaux ont été publiés. Brehant et al. (2003) ont effectué, à l'échelle pilote, la coagulation en ligne par le chlorure ferrique puis l'UF d'une eau de mer.

L'équipe de Ma et al. (2007) ont étudié à l'échelle pilote une chaîne de prétraitement d'eau de mer réelle comportent coagulation, filtration sur sable, MF et UF avant dessalement par l'osmose inverse. Ils ont observé que la chaîne de prétraitement permet d'améliorer la qualité de l'eau d'alimentation d'osmose inverse avec les propriétés suivantes ; turbidité < 0,5 NTU, concentration en fer < 0.2 mg/L, et un taux d'enlèvement des algues et des microorganismes > 98%.

D'après Rapenne (2007), le prétraitement de l'eau de mer Méditerranée et de l'océan Atlantique par collage sur filtre avec FeCl_3 à l'échelle pilote réduit significativement le pouvoir colmatant en termes de MFI-UF.

6.2 Couplage adsorption et filtration membranaire

Si de nombreux travaux existent sur l'adsorption de la matière organique naturelle dans les eaux douces, seulement quelques études ont été menées sur l'adsorption des matières organiques en milieu salin. La présence de fortes concentrations en sels dans l'eau de mer influe sur les interactions adsorbat/adsorbant, et donc sur la capacité d'adsorption.

Parmi les adsorbants minéraux, l'argile présente un intérêt remarquable par ses prix raisonnables, sa grande disponibilité, et ses bonnes propriétés d'adsorption.

L'efficacité d'adsorption des argiles est due à la charge nette négative sur la structure des minéraux..

Zermane et al. (2005)[105] ont modifié les propriétés d'une argile naturelle afin d'évaluer ses capacités d'adsorption. Les essais ont été menés sur une solution synthétique saline d'une salinité de 37 g/L, dopée à 5 mg.L⁻¹ d'acide humique. Des taux d'abattement ont été obtenus pour l'argile pontée au CTAB, avec des valeurs maximales de 70% d'élimination à l'équilibre (3 heures).

Arnarson et Keil (2000) ont étudié les mécanismes d'adsorption de la matière organique marine par de la montmorillonite, en faisant varier différents paramètres: pH, température, et force ionique. Ils concluent que le mécanisme d'adsorption prépondérant est dû aux interactions de type Van der Waals. En effet, dans l'eau de mer où la force ionique est très élevée, l'épaisseur de la double couche diminue, conduisant à la réduction des forces de répulsion électrostatiques entre les polymères organiques chargés négativement et la surface des argiles également négative. Cela permet à la matière organique de se rapprocher de la surface des particules adsorbantes et ainsi d'augmenter les liaisons de type Van der Waals.

Concernant le traitement des eaux salées par couplage de l'argile minérale/procédé membranaire à l'échelle pilote (Pontié, 2009), une membrane d'UF (100 kDa) en fibre creuse combinée avec la bentonite modifiée a été utilisée pour traiter l'eau d'un estuaire (21,7 mg.L⁻¹ de salinité totale). D'après l'analyse MEB-EDS, les éléments principaux déposés sur la surface de la membrane sont l'Al, le Si et l'O.

C.Tansakul a aussi travaillé sur les procédés hybrides et a constaté que le couplage des procédés évite un colmatage plus rapide des membranes d'UF d'eau de mer [106].

CHAPITRE 7

Méthodes et techniques expérimentales

7.1 Préparation et synthèse des réactifs

Pour les différents essais réalisés, ont été utilisé une eau de mer réelle et une eau de mer synthétique. Pour la préparation des solutions et de l'eau de mer synthétique, une attention particulière est réservée à la qualité de l'eau bidistillée fraîchement préparée.

7.1.1. Caractérisation de l'eau de mer utilisée

L'eau de mer utilisée dans les différents essais est une eau provenant de la station de dessalement de Bousmail (à l'entrée, après un dégrillage grossier). Cette eau réelle est dopée à 5mg/L en acides humiques. Les prélèvements ont été effectués durant la période allant du mois de Mars au mois de Juin de l'année 2010. Le tableau 7.1 regroupe les caractéristiques physico-chimiques de cette eau.

Paramètres	Valeurs
pH	8.18
Temperature (°C)	17.6
TDS (g/L)	33.8
Conductivité (mS/cm)	53.6
Salinité (g/L)	34.9

Tableau 7 .1 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer utilisée

7.1.2 Eau de mer artificielle

L'eau de mer artificielle utilisée est synthétisée de telle manière à ce que sa composition soit analogue à l'eau de mer réelle ayant une salinité comprise entre 36 g/L et 39 g/L (mer méditerranée). L'eau de mer artificielle a été préparée selon la norme ASTM D1141-90.

Deux solutions d'un litre chacune sont préparées à la composition chimique suivante :

- Solution n°1

- $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ 555,6 g L⁻¹
- CaCl_2 (anhydre) 57,9 g L⁻¹
- $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ 2,1 g L⁻¹
- Eau ultra pure milliQ qsp 1L

- Solution n°2

- KCl 69,5 g L⁻¹
- NaHCO_3 20,1 g L⁻¹
- KBr 10,0 g L⁻¹
- H_3BO_3 2,7 g L⁻¹
- NaF 0,3 g L⁻¹
- Eau ultra pure milliQ qsp 1L

245,34 g de NaCl et 40,94 g de Na_2SO_4 anhydre sont ensuite dissous dans 8 à 9 litres d'eau ultra pure, auxquels sont ajoutés 200 ml de solution n°1 et 100 ml de solution n°2, avant d'amener le volume final à 10 litres. Le pH est enfin ajusté à 8,2 par addition de soude 0,1 mol L⁻¹.

L'eau de mer artificielle ainsi constituée, d'une salinité de 36,032 g/L, présente une composition chimique finale donnée dans le tableau 7.2.

Tableau 7.2 Composition chimique de l'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141- 90)

Composé	Concentration	
	en mol L ⁻¹	en g L ⁻¹
NaCl	4,2.10 ⁻¹	24,53
MgCl ₂	4,8.10 ⁻²	5,20
Na ₂ SO ₄	2,9.10 ⁻²	4,09
CaCl ₂	1.10 ⁻²	1,16
KCl	9,3.10 ⁻³	0,695
NaHCO ₃	2,4.10 ⁻³	0,201
KBr	8,5.10 ⁻⁴	0,101
H ₃ BO ₃	4,4.10 ⁻⁴	0,027
SrCl ₂	1,6.10 ⁻⁴	0,025
NaF	7,1.10 ⁻⁵	0,003

7.1.3 Les acides humiques

Les acides humiques utilisés sont des produits commerciaux, fournis par la société Across (USA). Ces composés se présentent sous forme de poudre brune. Une solution concentrée de 1 g/L est préparée régulièrement en dissolvant 1g d'acide humique dans 62.5 ml de Na OH (2N), puis complétée jusqu'à 1L avec de l'eau distillé. Cette solution est agitée pendant 48 h, pour être ensuite conserver à une température de 4 °C à l'abri de la lumière.

A partir de cette solution, une dilution par de l'eau distillée à permis de préparer une solution de 5mg/L.

7.1.4. La synthèse de l'adsorbant

- Montmorillonite sodique (mont Na)

La bentonite brute utilisée est extraite du gisement de Roussel de Maghnia, Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau 7.3.

Tableau 7.3 : Composition chimique de la bentonite brute (Roussel) [81,107]

Composition	SiO ₂	FeO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	AS	Al ₂ O ₃	PAF 900°C
%	69.4	1.17	1.1	0.5	0.8	0.2	0.05	14.67	11

Dans le but d'éliminer les impuretés (Quartz, Calcite), de la bentonite brute, et de la rendre homoionique par l'ion sodium Na, nous avons procédé à une purification réalisée selon la procédure suivante (figure 7.1) [81,107]

- Disperser une masse de 500g de bentonite brute dans 5 L d'eau distillée, laisser agiter pendant 8 h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.
- Après une décantation prolongée de 8 h, l'eau surnageante est évacuée et est remplacée par une solution de chlorure de sodium NaCl (1N). L'opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4 h et cela pour rendre la bentonite homoionique sodique qu'on symbolise par Mont-Na. Cette étape est suivie par un lavage successif avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de chlorure dans la suspension. Chaque lavage s'effectue après une agitation de 4 h et une décantation de 24 h.
- Après les opérations de lavage, la suspension montmorillonitique obtenue est mise dans des éprouvette de 2L et laissée à décanter pendant 8 h. Les prélèvements de la fraction inférieure à 2 µm, a été faite à une profondeur de 10cm de la surface libre avec la pipette de « ROBINSON-Kohn », jusqu'à l'épuisement de toute la quantité de la montmorillonite. Chaque prélèvement est destiné à une centrifugation avec une centrifugeuse type «MWL T62 » pour ne récupérer que la fraction montmorillonitique.

- Une étape de dialyse est effectuée pour éliminer les sels résiduels. La montmorillonite centrifugée est mise dans des sacs perméables, immergés dans des béciers remplis avec de l'eau distillée, qui est changée chaque 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40°C pendant 3 jours.

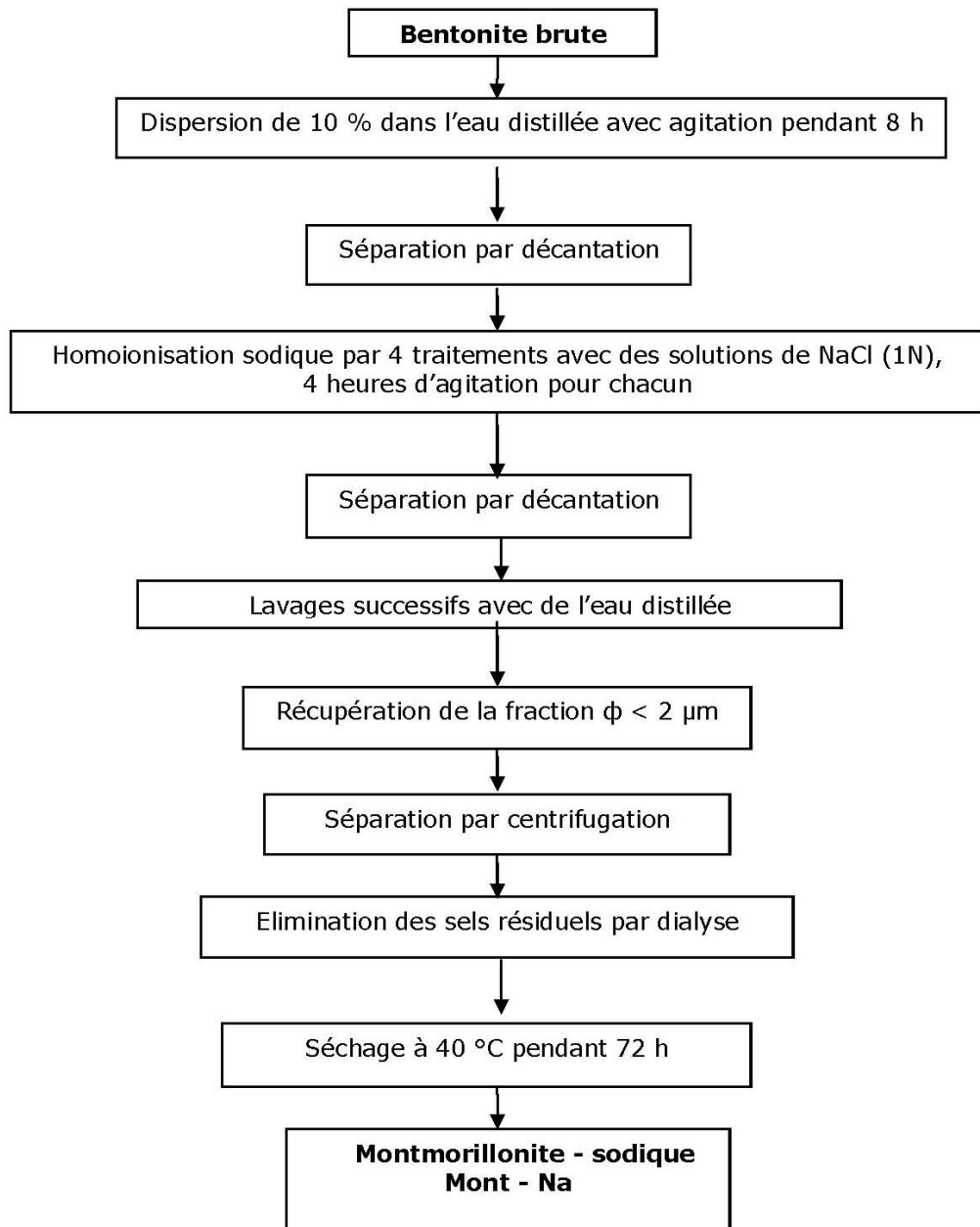


Figure 7.1 Purification de la bentonite

- Solution pontante de polychlorure basique d'Aluminium (PCBA)

Les conditions opératoires de réalisation de cette solution pontante ont été optimisées par les travaux de Khalaf et al [81].

Les polymères basiques d'aluminium de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ sont synthétisés par un procédé de dosage d'une solution de chlorure d'aluminium ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) 0.5 M, par une solution d'hydroxyde de sodium 0.225 M avec un débit de 1.5 ml/min. Le rapport molaire entre NaOH et ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) est de 2 mmoles par mole d'Al, l'homogénéisation de cette solution s'effectue sous une agitation violente, le temps de vieillissement de cette solution est de 48 h.

- Synthèse de la Montmorillonite pontée par l'aluminium Mont- Al_{13}

Les conditions et les procédures de synthèse de cette solution ont été optimisé par [81,107]

Une quantité de Mont-Na est dispersée dans de l'eau distillée pour avoir une suspension de 0,5%. Cette dernière est titrée sous agitation violente par un volume calculé de PCBA âgée de 48 h., en respectant le rapport $R = PCBA/Mont-Na = 2$ mmoles/g. Le dosage a été assuré à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit 2,4 ml/min. La concentration de Al dans la solution finale est de 0,1 mole /L.

La solution ainsi obtenue sera décantée, filtrée, lavée plusieurs fois à l'eau bidistillée et séchée dans une étuve à 40°C pendant 72h.

- Synthèse des complexes organo-inorgano-montmorillonites COIM

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de la Mont- Al_{13} par un tensioactif cationique qui est le bromure de cétyle triméthyl ammonium (CTAB) de formule chimique $[CH_3(CH_2)_{15}-N(CH_3)_3^+, Br^-]$, de masse molaire $M = 363.9$ g/mole avec une concentration micellaire critique de $0.89 \cdot 10^{-3}$ mole/L [60].

La solution de CTAB est préparée en dissolvant 2g de CTAB solide dans 1L d'eau distillée. Le pontage mixte s'effectue dans les conditions suivantes [107] : la suspension de Mont- Al_{13} de 0.5 % est titrée par une solution de CTAB à un débit de 8.1 ml/min, en respectant le rapport $R = Mont-Al_{13}/CTAB = 1$ mmole/L.

A la fin du titrage la suspension est agitée pendant 3 h puis filtrée .Des lavages successifs à l'eau bidistillée sont effectués pour éliminer l'excès du tensioactif.

7.1.5 Sulfate d'Aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)

Pour le jar test, le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium($Al_2 SO_4$)₃. Les solutions de polyélectrolytes sont préparées a différentes concentrations variant de 5 à 30 mg/L.

L'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium ont servi l'ajustement des pH avant chaque manipulation.

7.2 Méthodes d'analyse

Des caractérisations ont été effectuées sur la bentonite brute de Maghnia et sur les différentes argiles pontées (Mont-Na, Mont-PCBA et Mont- Al_{13} -CTAB), par DRX et IFTR.

7.2.1 L'analyse par Infrarouge (IR)

La spectrophotométrie IR est une technique d'analyse fonctionnelle, permettant de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes, par comparaison avec les spectres d'absorption IR de substances de référence.

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre « SCHIMADZU IPRIR THYS 2», sur une gamme 400-4000 cm^{-1} .

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105°C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse prévue pour cet effet. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse. Les résultats sont présentés sur les figures 7. 2 à 7. 5.

7.2.2 Diffraction aux rayons X (DRX)

La méthode DRX est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque Philips, de type PW1710, équipé d'une anticathode de cuivre.

7.2.3 Mesure de l'absorbance

L'absorbance de la matière organique (acide humique), contenue dans l'eau de mer, est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (SCHIMADZU 1700) avec une cuve en quartz de 1cm à une longueur d'onde de 254 nm.

L'efficacité du procédé est déterminée en calculant les taux de réduction de l'acide humique en utilisant la relation suivante :

$$\% R = \left(\frac{A_{bi} - A_{bf}}{A_{bi}} \right) \times 100$$

Abs_i : absorbance initiale de la solution d'acide humique

Abs_f : absorbance finale de la solution d'acide humique

Des courbes d'étalonnages à différents pH (Appendice B) ont été tracées.

A partir d'une solution mère d'une concentration de 1g/L d'acides humiques, nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV.

La courbe d'étalonnage linéaire ainsi établie, représentant l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration C obéit à la relation de Beer Lamber.

7.2.5 Mesure de différents paramètres

Toutes les mesures de pH, conductivité, salinité et taux de sels dissouts (TDS) sont effectuées au cours des expériences à l'aide d'un appareil de type (CRISON MM 40), muni d'une électrode en verre, étalonné avant chaque utilisation.

7.3 Abatement de la concentration des acides humiques par adsorption

7.3.1 La cinétique d'adsorption

Les essais d'adsorption de l'acide humique contenu dans l'eau synthétique et l'eau de mer, sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un secoueur de type « MLW » sur lequel sont placés plusieurs erlenmeyer de 300mL, en agitation continue pendant 24 heures.

Les cinétiques d'adsorption permettant de déterminer les temps d'équilibre, sont réalisées avec une suspension qui contient 100ml d'eau de mer synthétique ou réelle, dopée avec 5mg/L d'acide humique fraîchement préparé et 0.1 g d'adsorbant.

Les solutions sont préparées à différents pH. Le pH est ajusté soit par l'acide chlorhydrique (0.1N), soit par de l'hydroxyde de sodium (0.1N).

Des prélèvements de la solution sont effectués et filtrés sur des membranes de 0.45µm, pour les 30 premières minutes, puis toutes les heures entre 1 et 6 h et enfin après 24 heures d'agitation. Des mesures de l'absorbance UV à 254 nm, de la conductivité, du pH final et du TDS sont effectués pour chaque prélèvement.

7.3.2 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont ensuite construites après une durée correspondant au temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, en utilisant des masses d'adsorbants qui varient entre 0.01g à 0.12g. Le mode opératoire suivi, consiste à mettre 100ml de l'eau de mer synthétique ou réelle, dopée avec 5 mg/L d'acide humique, auxquels on ajoute une quantité d'adsorbant, dans des erlenmeyer de 300ml, en agitation continue. Le pH de la solution est ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl.

Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant le temps d'équilibre préalablement déterminé, en agitation continue.

Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur une membrane de $0.45\mu\text{m}$. Des mesures de l'absorbance UV à 254 nm, de la conductivité, du pH final et du TDS ont été réalisées.

Les concentrations des acides humiques résiduelles à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies à différents pH. (Appendice B).

7.4 Les unités expérimentales

7.4.1 L'Electrocoagulation

7.4.1.1 Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés dans un réacteur en batch, composé de deux électrodes en aluminium plongées dans un bécher de 500 ml et de surface immergée ayant les dimensions suivantes :

$L=10\text{ cm}$, $l=4.1\text{ cm}$, $e= 1\text{ mm}$ et une surface active de 82 cm^2 . Les électrodes sont branchées aux bornes d'un générateur (PE 1540 DC Power supply) de courant continu, la tension varie entre 0 et 40 volts et l'intensité de 0 à 3 ampères. La mesure de la tension appliquée et de l'intensité du courant passant dans la solution est effectuée à l'aide de deux multimètres placés en parallèle et en série respectivement, disposés comme le montre la figure 7.2.



Figure 7.2 Montage d'électrocoagulation

La tension appliquée aux bornes des électrodes est fixée à 1 volt et la variation de l'intensité est suivie en fonction du temps.

7.4.1.2 Préparation des électrodes

Avant le début de chaque essai, les électrodes sont nettoyées afin d'éviter tout dépôt d'impuretés. Pour se faire la procédure suivante a été suivie :

- Décapage des électrodes à l'aide de papier abrasif.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Rinçage avec la solution de NaOH (0.1 M) pendant 5min.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage dans l'étuve.

Remarque : Les électrodes sont pesées avant et après chaque opération d'électrocoagulation afin de déterminer la dose d'aluminium libérée.

7.4.1.3 Le jar-test

Le Jar-test est constitué de 4 béchers de 1L. Des pales d'agitation rectangulaires assurent une agitation des solutions à des vitesses variant de 30 à 180 tr/min. Chaque bécher est rempli avec 800 ml d'eau de mer dopée en acide humique, le coagulant est injecté instantanément à différentes concentrations, les échantillons sont agités à 150 tr/min pendant 3 min (phase de coagulation) suivi d'une agitation lente à 60 tr/min pendant 30 min (phase de floculation).

7.4.2 L'Ultrafiltration

7.4.2.1 Dispositif expérimental

La cellule d'UF est remplie de la solution à filtrer et l'air est complètement évacué du système, par une soupape située sur le couvercle de la cellule de filtration, mettant le système à pression atmosphérique. La bouteille d'azote assure la pression de l'opération, réglée par l'intermédiaire d'un manomètre détenteur, situé sur la bouteille. Le perméat est récupéré par le bas de la cellule

d'ultrafiltration. Le montage de filtration est schématisé dans la figure 7.3 ci-dessous :

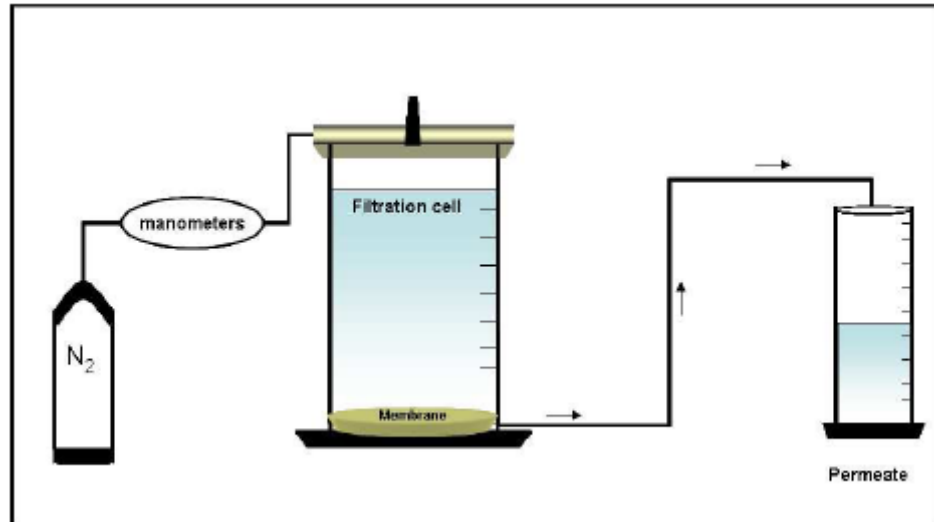


Figure 7.3 Schéma du montage pour les essais d'UF en laboratoire

7.4.2.2 La cellule de filtration

La cellule de filtration est de type Amicon-Millipore 8200. Cette cellule est un cylindre en polyéthylène, pouvant contenir 180 ml de solution (voir Figure 7.4). Son couvercle est muni d'une valve pour relâcher la pression, et est connecté au tuyau de mise sous pression. La pression maximale d'opération est de 4,7 atm. La membrane repose sur une fine grille plastique.



Figure 7. 4 Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore)

7.4.2.3 Nettoyage et conservation de la membrane

Les membranes utilisées sont de deux types : cellulose régénérée et polyethersulfone.

Après la filtration, la membrane est nettoyée par un lavage basique qui consiste en une immersion de la membrane pendant 30 min dans 50 ml d'une solution de NaOH (0,1 M). Puis la membrane est nettoyée par de l'eau bidistillée et réutilisée pour un nouvel essai de filtration, après contrôle de sa perméabilité. La membrane nettoyée est conservée dans une solution d'éthanol à 10 % à une température de 4°C.

- Les essais de filtration

Pour toutes les membranes utilisées, systématiquement un certain nombre d'étapes ont été reproduites pour chaque essai. Précédant toute étape de filtration, un test à l'eau bidistillée est effectué. En effet, ce rinçage a non seulement pour objectif d'éliminer les produits de conditionnement des membranes (le bisulfite et la glycérine), mais aussi de déterminer les performances initiales de la membrane avec une eau de référence.

CHAPITRE 8

Résultats et discussion

8.1 Adsorption des acides humiques par une argile modifiée

8.1.1 Diffraction aux rayons x

Les diffractogrammes des deux argiles, à savoir la bentonite brute et la montmorillonite sodique, présentés dans les figure (8.1 à 8.4) révèlent le présence des minéraux argileux et des phases cristallines (quartz, feldspath ,.....) .

L'examen de ces spectres confirme une bonne purification de la bentonite, traduite par la disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 21^\circ$ et 27° .

De plus les spectres révèlent des équidistances de l'ordre de 18\AA .

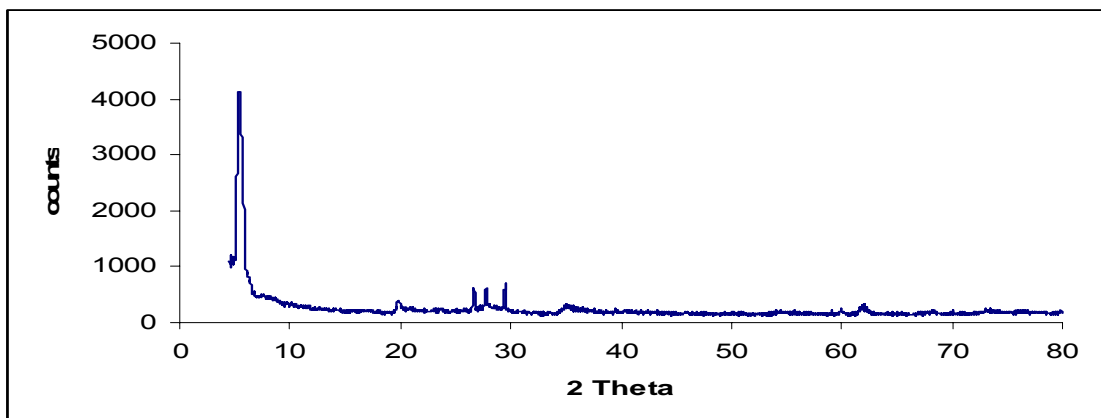


Figure 8 .1 Spectre DRX de la bentonite brute

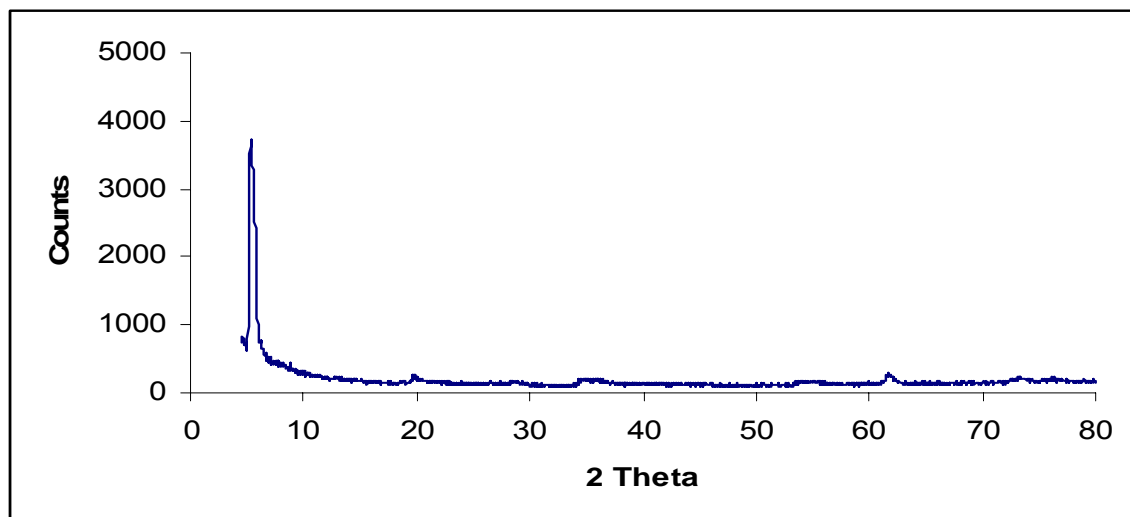


Figure 8.2. Spectre DRX de la bentonite Na purifiée

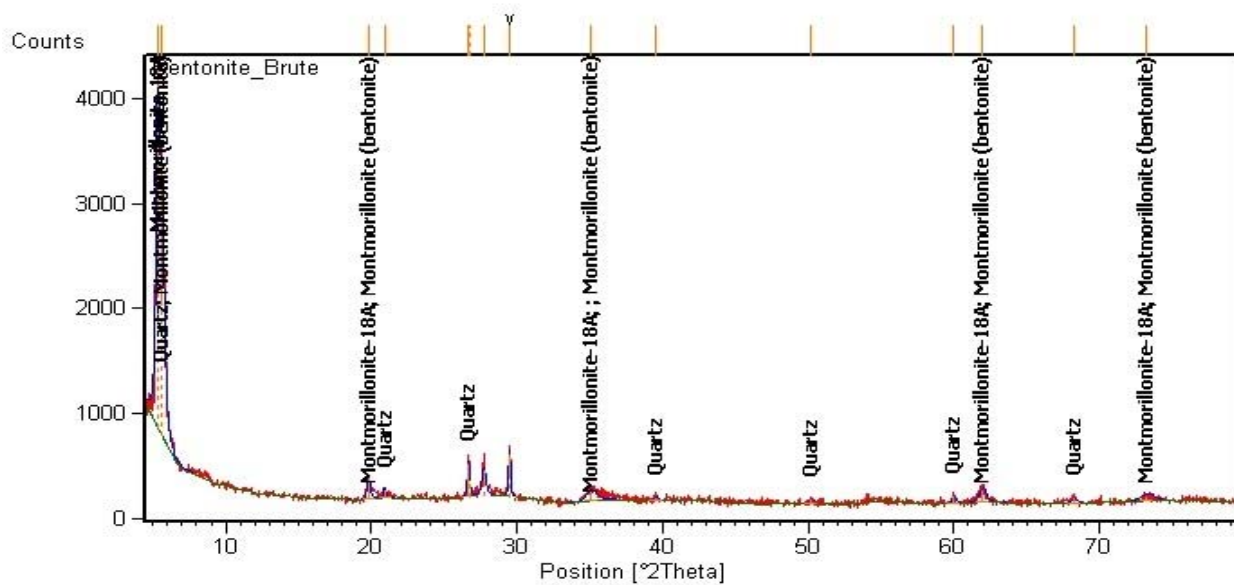


Figure 8.3 Spectre DRX de la bentonite brute

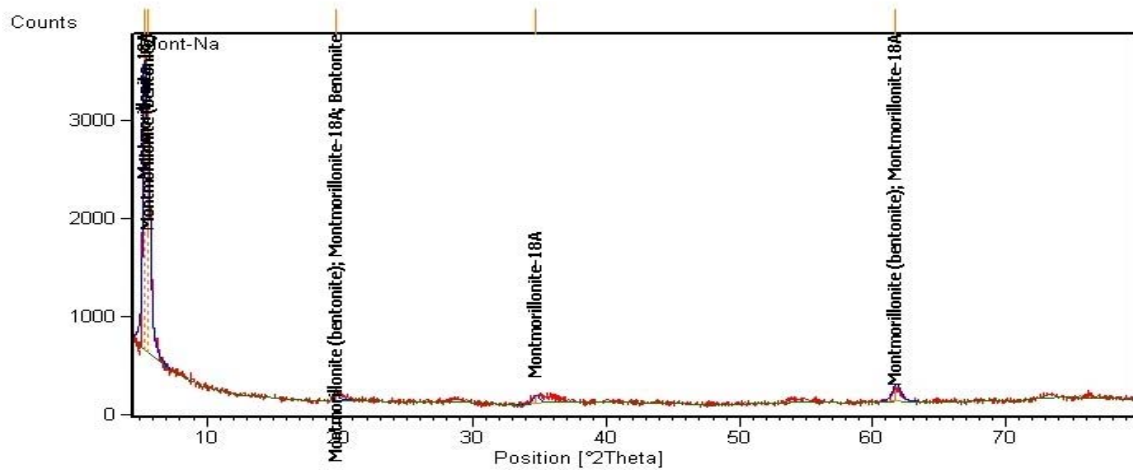


Figure 8 4 Spectre DRX de la bentonite Na purifiée

8.1.1.2 Spectroscopie IRTF

Les spectres IR sont réalisés, dans la zone d'adsorption comprise entre 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de $R= 8\text{cm}^{-1}$.

La figure 8.5 donne les spectres des différentes matrices adsorbantes préparées. L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit (Farmer, 1979 ; Salerno *et al.*, 2001):

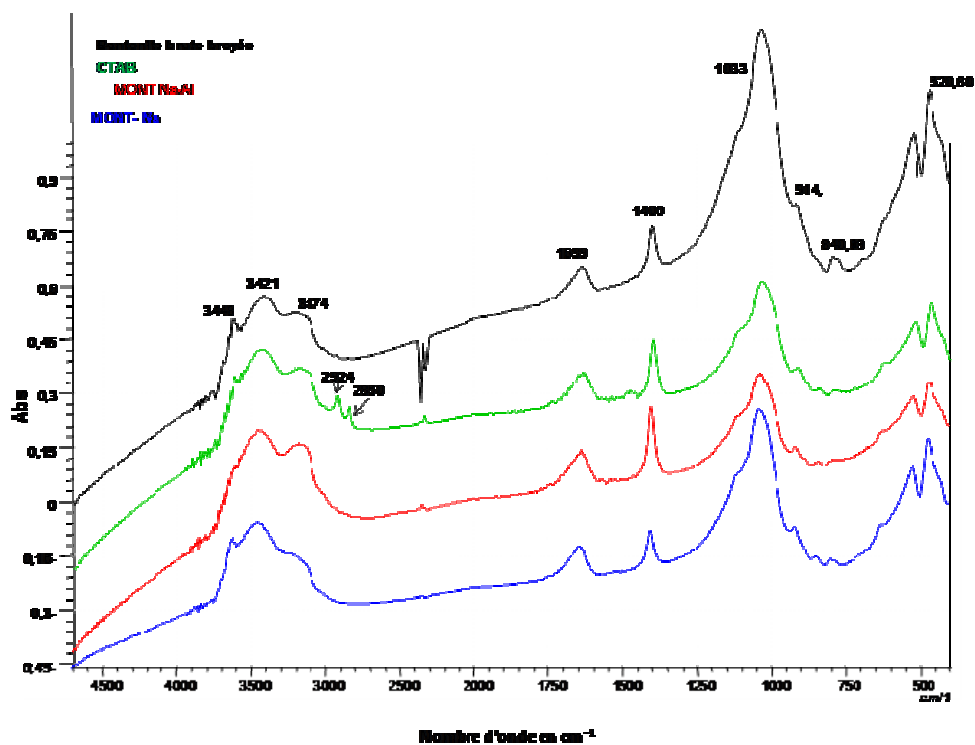


Figure 8. 5 Spectre IRTF de la Bentonite brute et modifiée

Il apparaît que les spectres présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la phase smectique avec des modifications apportées lors du pontage. Ainsi, on observe :

1. Les groupements OH

Les groupements OH sont caractérisés par les bandes suivantes :

- Les spectres montrent deux bandes d'absorptions situées entre 3300-3800 cm^{-1} , avec des épaulements à 3174 et 3421 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à $1\text{Al}^+ + 1\text{Mg}$ (3640) soit à 2Al (3620) [69, 97].
- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3421 cm^{-1} .
- La bande centrée vers 1638 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O absorbées entre les feuillets.

2. Les liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes suivantes :

- La bande intense située entre 840-1280 cm^{-1} et centrée vers 1083 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O,
- Les bandes situées à 525 caractérisent respectivement les vibrations de déformation de $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$ (552 cm^{-1}) [97]
- Les vibrations Mg-O et Mg-OH [97, 98] apparaissent entre 530 et 560 cm^{-1} . Elles sont confondues avec celles de Si-O et par conséquent difficiles à mettre en évidence.
- Pour le spectre d'absorption de l'argile pontée mixte (figure 8.5) nous observons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui caractérisent le tensioactif cationique (CTAB) inséré dans le volume interfoliaire.
- La bande située vers 2850 cm^{-1} étalée entre 2790- 3000 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

- La bande située vers 2924 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupes CH₃-N.

Les vibrations de valence de la liaison C-H sont localisées à 3174 cm^{-1} . Ces groupements identifiés sont présents dans la structure chimique du CTAB.

8 1.2 Cinétiques d'adsorption

Les résultats des cinétiques d'adsorptions sont présentés dans les tableaux donnés en appendice et traduits sous formes de graphes dans les figures 8.6 et 8.7.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de la matière organique (acides humiques) sur l'adsorbant Mont- PCBA pour les deux pH 3 et 5 suggèrent la présence de deux étapes : Une première étape ou la fixation des acides humiques est très rapide d'environ 30 mn, et une deuxième étape où nous observons un état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbant après environ 5 h.

Les efficacités de réduction des acides humiques dans une eau de mer synthétique et une eau réelle sont aux alentours de 30% à pH=3 et de 40% à pH=5.

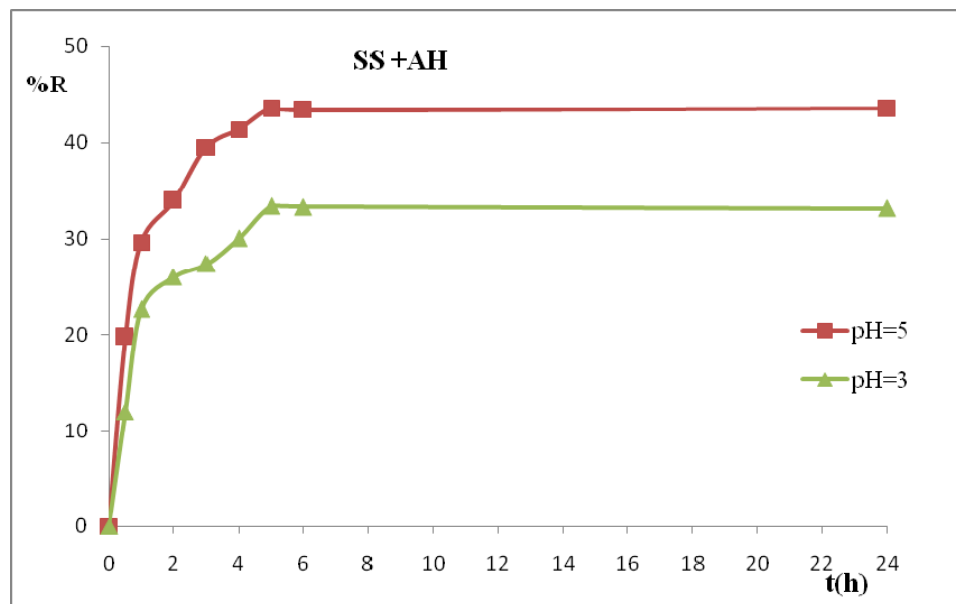
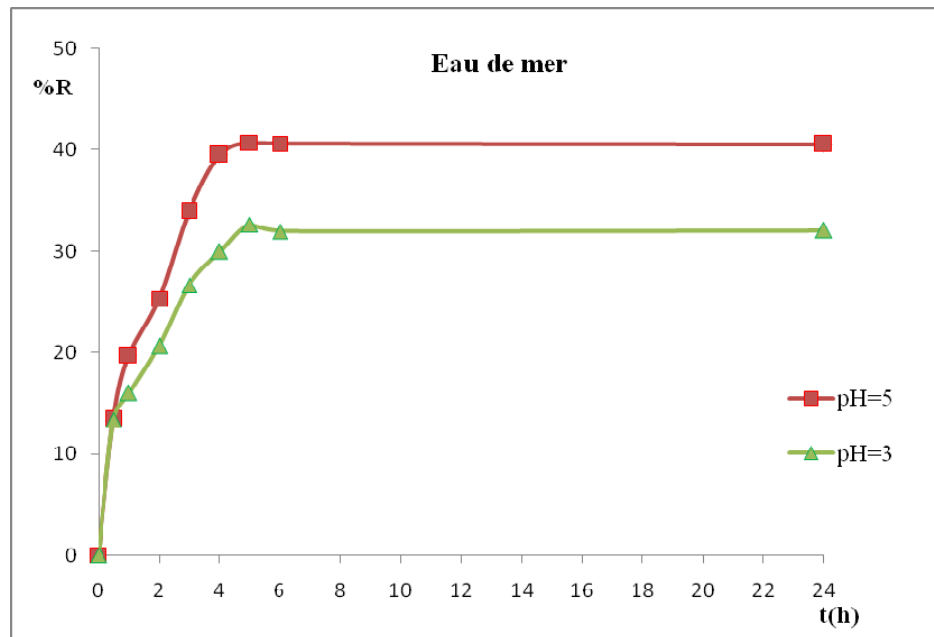


Figure 8.6 : Abattement des acides humiques à pH=3 et pH=5 (sol synthétique)



. Figure 8.7 Abattement des acides humiques à pH= 3 et pH=5 (eau de mer).

La co-adsorption des montmorillonites par des molécules cationiques (CTAB), qui se produit essentiellement sur des piliers d'oxydes métalliques Al_{13} dans les espacements interlamellaires, transforme complètement le caractère initialement hydrophile de l'argile homoionique, en un caractère hydrophobe et organophile. Les résultats de l'analyse IR de l'argile pontée mixte se caractérise par la diminution des groupements OH responsable de l'hydrophobie de l'argile homoionique. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de plusieurs chercheurs [81,107].

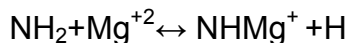
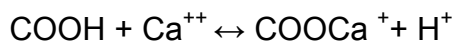
Karichoff et al et Schellenberg et al confirment la réactivité élevée des acides humiques vis-à-vis des matrices pontées mixtes [108].

Dans ces conditions, les acides humiques qui sont aussi hydrophobes (à cause de leurs structures, noyaux aromatiques et oléfines) présentent une grande affinité vis-à-vis des matrices inorgano-organo métalliques par des interactions de type hydrophobe.

De plus ce comportement peut être expliqué par l'existence des ions divalents tels que le Ca^{++} et Mg^{++} qui sont présents à de fortes concentrations dans l'eau traitée.

Plusieurs chercheurs [109, 110] ont constaté que les cations bivalents (Ca^{++} , Mg^{++}) interagissent avec les groupements fonctionnels des acides humiques tels que (COOH , NH_2 , RO^- , ROH) et diminuent de ce fait la charge d'acide humique et les forces de répulsions électrostatiques entre les macromolécules d'AH et permettent ainsi l'agrégation de ces dernières.

D'après Stumm et al [111] les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Donc la présence des ions Ca^{+2} , et Mg^{+2} dans la solution à traiter améliore davantage les taux d'élimination des acides humiques.

A ce propos, des essais de filtration de la solution synthétique dopée avec l'acide humique à travers une membrane de $0.45\mu\text{m}$ a permis de confirmer que les complexes pouvant se former ne sont pas retenus par cette membrane puisque l'absorbance mesurée après filtration reste relativement constante.

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques [107,112].

En effet, à des pH acides, les macromolécules humiques sont ionisées mais elles se comportent comme des molécules neutres qui peuvent pénétrer dans l'espace interlamellaire et déplacer les molécules d'eau entre les couches aluminosilicates des argiles. D'autres auteurs [108], contredisent cette information en affirmant que la taille de la macromolécule d'acide humique varie de 35 à 80 Å et que la distance basale de l'argile pontée mixte n'excède pas 19 Å, donc le type de fixation ne peut être que surfacique.

A pH basique les distances basales de la montmorillonite diminuent (dépendance de la distance basale avec le pH), et la répulsion entre les feuillets argileux et les groupements ionisés des acides humiques est à ajouter [107].

Dans un autre volet de comparaison, on note aussi l'amélioration au niveau du rendement d'abattement des acides humiques contenus dans l'eau de mer (milieu à forte salinité), par rapport à celle trouvée dans les eaux de surface à pH basique [114]. A ces valeurs de pH, la formation des précipités de type Ca SO_4 et Mg (OH)_2 est prédominante et peut piéger la macromolécule d'acide humique et les précipiter par la suite [115].

8.1.3 Isothermes d'adsorption

Les résultats des isothermes d'adsorption de l'adsorbant testé (le CTAB), à pH=3 et pH=5, sur l'eau saline synthétique et l'eau de mer réelle, dopées toutes les deux à l'acide humique à une concentration de 5 mg/L, sont donnés dans les tableaux (8.1 à 8.4) qui présentent les quantités adsorbées en fonctions des concentrations résiduelles.

Tableau 8.1 Isotherme d'adsorption de la solution saline+AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=3

Masse de l'adsorbant (g)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12
C_F (mg/l)	3.234	2.076	1.497	1.339	0.555	0.444	0.181
Q_a (mg/g)	17.657	14.618	8.756	6.100	5.562	4.555	4.015
Conductivité (mS/cm)	58.7	58.26	57.5	57.2	56.9	56.7	56.8
Salinité	36.1	36	35.9	35.7	35.6	35.4	35.4
pH final	3.1	3.05	3.04	3.07	3.01	3.08	3.2

Tableau 8.2 Isotherme d'adsorption de la solution saline+AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=5

Masse de l'adsorbant (g)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12
C_F (mg/l)	1.703	1.572	1.224	1.007	0.833	0.746	0.65
Q_a (mg/g)	32.969	17.136	9.438	6.654	5.208	4.253	3.617
Conductivité (mS/cm)	59.3	59.1	58.4	58.1	58	57.9	57.8
Salinité	36.3	36.1	36	35.9	35.7	35.8	35.8
pH final	5.2	5.13	5.4	5.9	5.09	5.6	5.10

Tableau 8.3 L'isotherme d'adsorption de l'eau de mer +AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=3

Masse de l'adsorbant (g)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12
C _F (mg/l)	4.84	3	2.4	1.22	1.64	1.56	1.2
Q _a (mg/g)	16	10	6.5	5.466	4.2	3.44	3
Conductivité (mS/cm)	54.7	54.6	54.2	54.1	54	53.9	53.8
Salinité	34.9	34.8	34.8	34.7	35.6	35.6	34.5
pH final	3.1	3.06	3.09	3.11	3.05	3.13	3.17

Tableau 8.4 L'isotherme d'adsorption de l'eau de mer +AH de l'adsorbant Mont-CTAB à pH=5

Masse de l'adsorbant (g)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12
C _F (mg/l)	4.291	2.416	1.666	1.041	1	0.833	0.708
Q _a (mg/g)	70.8	12	8.333	6.597	5	4.166	3.576
Conductivité (mS/cm)	53.5	53.2	53	52.9	52.7	52.6	52.4
Salinité	35	35	35	34.9	34.9	34.8	34.8
pH final	5.01	5.13	5.06	5.02	5.15	5.1	5.18

Le logiciel STATISTICA » a servi à la détermination des ajustements qui s'adaptent le mieux pour chaque adsorbant utilisé. Les modèles retenus qui peuvent traduire l'adsorption des acides humiques sur l'argile sont les suivants :

1. Modèle de Lamguir
2. Modèle de Freundlich
3. Modèle d'Ellovitch
4. Modèle de Lamguir-Freundlich
5. Modèle de Radke et Prausnitz
6. Modèle de Redlich-Peterson

Le logiciel « STATISTICA » a servi à la détermination des ajustements qui s'adaptent le mieux à l'adsorbant utilisé et au calcul des paramètres des différents modèles, à l'aide de son module « estimation non linéaire ».

Le principe de calcul des paramètres est basé sur des méthodes d'optimisation non linéaire (Simplexe, Quasi-newton, Simplexe et quasi-Newton, Déplacement de la structure de Hooke Jeeves, Rosembroock et quasi-Newton, Rosembroock et quasi-Newton)

Le nombre important de ces modèles nous a amené à sélectionner ceux qui sont les plus représentatifs, caractérisés par le meilleur coefficient de corrélation (R^2) d'une part et représentant des paramètres caractéristiques ayant une signification physique d'autre part ($1/n \geq 1$ et les autres coefficients doivent être positifs) (tableau 8.5).

Tableau 8.5 Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques appliqués aux isothermes

Modèle pour la Mont-CTAB		Paramètres / valeurs		Paramètres / Valeurs	
		Eau de mer +AH		Solution saline +AH	
		pH=3	pH=5	pH=3	pH=5
Modèle de Freundlich $Q=K \cdot C_r^{1/n}$	K	0.013	0.00001	0,025	0.000032
	1/n	3.367	10.895	2.898	6.553
	R^2	0.91	0,92	0,959	0,99
Modèle de Langmuir $Q = (Q_\infty \cdot K \cdot C_r) / (1 + K \cdot C_r)$	Q_∞	546.088	647.887	1702.51	10779
	K	0,00253	0,0035	0,000670	0,000264
	R^2	0,43	0,14	0,489	0,238
Modèle de Langmuir-Freundlich $Q = (Q_m \cdot b \cdot C_r^{1/n}) / (1 + b \cdot C_r^{1/n})$	Q_m	58.939	80.033	66.993	227.803
	b	0,00013	0,000179	0,003	0,000049
	1/n	3,739	4,128	3.0674	3.9215
	R^2	0,90	0,46	0,95	0,801
Modèle de Redlich-Peterson $Q = (a \cdot C_r) / (1 + b \cdot C_r^\beta)$	a	1.70	0.74	1.95	/
	b	0.41	/	/	/
	β	1.45	/	/	/
	R^2	0,79	0,78	0.94	0,92

En se basant sur les critères de sélection, on constate que le modèle de Freundlich est le plus représentatif, pour les deux solutions et aux deux pH.

8.1.4 Influence de la nature de l'adsorbant

Une comparaison a été faite au préalable entre le comportement de la solution saline synthétique et l'eau de mer réelle, vis à vis des différentes argiles utilisées (brute et modifiées).

Elles sont dopées toutes les deux à l'acide humique, à une concentration de 5 mg/L.

Nous avons travaillé à deux pH=3 et pH=5, pour chacune des deux eaux (meilleure solubilité des AH à des pH acides). (Tableau 8.6)

Tableau 8.6 Pourcentages de réduction des acides humiques en fonction de la nature de l'adsorbant

pH	Nature	Brute	Mont-PCBA	Mont-CTAB
3	Solution synthétique+AH	6.93	23.13	30.04
	Eau de mer +AH	8.41	19.80	32.15
5	Solution synthétique+AH	14.03	28.31	35.16
	Eau de mer+AH	11.24	33.45	40.34

Les résultats sont exprimés en % de réduction de l'absorbance à 254 nm, après un temps d'agitation de 24 heures.

D'une façon générale, il apparaît que l'argile modifiée au CTAB donne les meilleurs résultats en termes d'abattement de la matière organique (figures 8.8 et 8.9), sous les effets simultanés de la fixation de la MO dans le pore et à l'une des extrémités du CTAB.

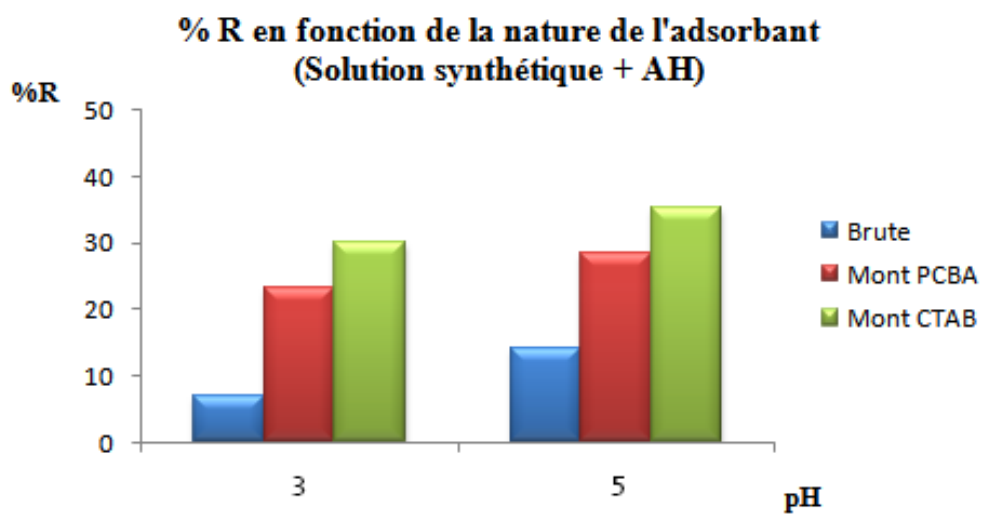


Figure 8.8 % R en fonction de la nature de l'adsorbant
(Solution Synthétique + AH)

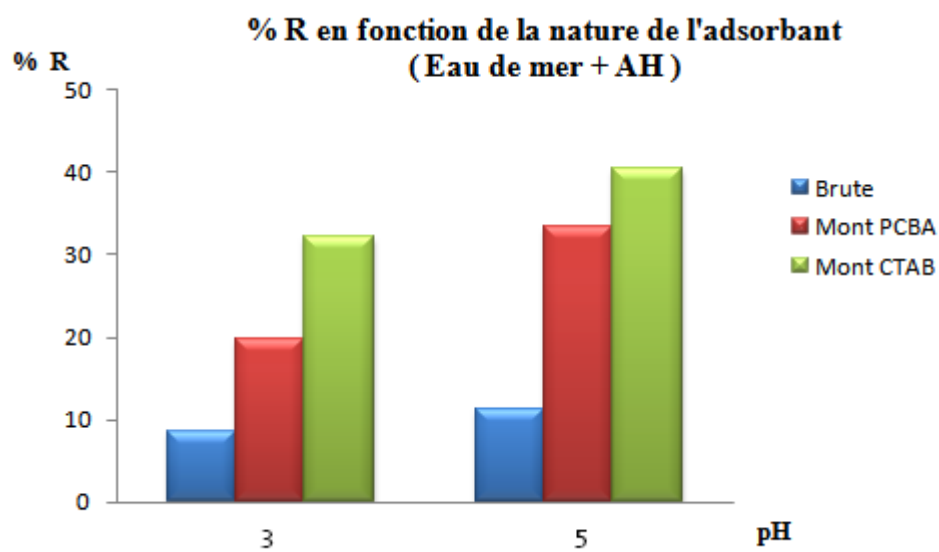


Figure 8.9 % R en fonction de la nature de l'adsorbant
(Eau de Mer + AH)

8.1.5 Influence du pH de la solution

Le pourcentage d'élimination de la matière organique d'une eau de mer dopée à l'acide humique à 5mg/L, pour différents pH (3, 4, 5, 7,8), a été calculé en termes de réduction de l'absorbance.

A des volumes de 100 ml d'eau de mer dopée à l'AH à une concentration de 5 mg/L, nous avons ajouté 0,10 g de Mont-CTAB. Après 24 heures d'agitation continue sur un secoueur (temps d'équilibre largement atteint) l'absorbance finale est mesurée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (tableau 8.7) ci-dessous

Tableau 8.7 Pourcentage d'élimination des AH en fonction du pH

pH	3	4	5	7	8
% R	31.28	31.73	40.12	27.24	25.35

Il apparaît que pour un intervalle de pH variant de 3 à 8, on remarque une augmentation puis une diminution des abattements de la matière organique, avec un optimum atteint à pH=5, ce qui rend bien compte des observations des différents auteurs.

8.2 Réduction des acides humiques par Electrocoagulation

L'influence de certains paramètres tels que le pH de la solution, la distance entre électrodes, le temps de réaction et l'application d'une agitation, sur la réduction de la matière organique dissoute, dans une eau de mer dopée aux AH, à une concentration fixée au départ à 5 mg/L, a été examiné.

Pour ce faire, et afin d'examiner l'influence d'un paramètre, on fait varier celui-ci pendant l'expérience et tous les autres sont maintenus constants.

Au cours des essais effectués certaines observations sont à noter :

- Fort dégagement de l'hydrogène au niveau de la cathode.
- Faible dégagement de l'oxygène au niveau de l'anode.
- Formation des petits floccs qui sont entraînés par les bulles de gaz pour s'accumuler à la surface de la solution sous forme d'une couche de mousse comme le montrent les figures 8.10 et 8.11.
- Une diminution de la masse de l'anode (dissolution visible à la surface de l'anode) et une augmentation de la masse de la cathode.(figure 8.12).



Figures 8.10 - 8.11 Solution avant et après électrocoagulation



Figure 8.12 Electrodes après électrocoagulation

Remarque : Les électrodes sont pesées avant et après chaque opération d'électrocoagulation, afin de déterminer la quantité d'aluminium dissoute.

8.2.1 Influence du pH

Le pH de la solution est l'un des facteurs les plus importants qui affectent la performance du processus électrochimique. Les valeurs de pH considérées tout au long de l'électrocoagulation, varient de 3 à 9. Les résultats pour différentes valeurs de pH sont présentés dans le tableau 8.8.

Tableau 8.8 : Effet du pH sur l'EC de solution d'AH pour $t_{ec} = 30$ min, $d = 1$ cm et sans agitation

pH	I(mA)	m_{Ai}	m_{Af}	m_{Ci}	m_{Cf}	% R
3	42.20	26.4217	26.4188	25.9320	25.9387	3.72
4	48.4	25.3462	25.3336	25.5549	25.5820	19.14
5	64.6	26.1804	26.1432	25.7511	25.7939	25.72
6	39.8	25.5567	25.5542	25.8484	25.8505	9.85
7	39.2	25.9845	25.9676	25.6329	25.6454	9.77
8	52.6	25.7754	25.7566	25.5095	25.5300	10.95
9	53.4	26.6882	26.6690	26.0334	26.0498	8.14

m_{Ai}, m_{Af} : représentent les masses initiales et finales de l'anode.

m_{Ci}, m_{Cf} : représentent les masses initiales et finales de la cathode.

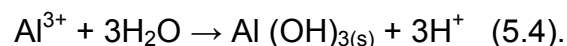
Les résultats obtenus montrent que le pH optimal pour l'élimination des AH, correspond au pH=5 (25,72 %) pour un temps de réaction de 30 min, $d=1$ cm et sans agitation. L'effet du pH de la solution sur l'élimination de la matière organique (AH) par électrocoagulation est généralement décrit comme phénomène de précipitation, neutralisation de charge et /ou adsorption.

- Pour $3 < \text{pH} < 5$: Dans ce domaine de pH, les molécules d'AH possèdent moins de charges négatives, Les formes d'aluminium les plus dominantes sont les ions Al^{3+} et les espèces d'aluminium possédant une valence élevée telles que AlOH^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Une étude récente montre qu'à de faibles valeurs de pH il y a formation de complexes organo-métalliques solubles avec Al^{3+} d'où la neutralisation de charge [116, 117, 118].

- Pour $\text{pH}=5$: Les mécanismes mis en jeu lors de l'EC des substances humiques pourraient être plus complexes, car au pH optimal de leur élimination ($\text{pH}=5$) il est possible que les groupements $-\text{COOH}$ soient dissociés.

Il est évident que les mécanismes intervenant lors de l'élimination de ces composés pourront être très divers. La présence simultanée de plusieurs espèces hydrolysées de l'aluminium (solubles) telles que : Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et la forme partiellement dissociée de ces substances humiques à ce pH favorise la formation de complexes insolubles entre les substances humiques et les composés hydroxo-aluminiques solubles ainsi que l'adsorption des AH sur la forme d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (insoluble) par sweep flocculation [119].

- Pour $5 < \text{pH} < 7$: Dans cette zone de pH, plusieurs auteurs [5,6] ont montré que l'espèce prédominante est $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Elle se forme selon la réaction suivante:



L'adsorption des substances humiques sur la surface de $\text{Al}(\text{OH})_3$ devient dominante par le mécanisme « *sweep flocculation* » [120].

- Pour $\text{pH} > 7$: à des pH basiques, la molécule d'AH est chargée négativement et la forme d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ devient prédominante ce qui limite le phénomène d'adsorption, cela conduit à la diminution du rendement d'élimination des substances humiques.

- Essai de jar-test

Les résultats obtenus lors des essais de la coagulation-floculation en jar-test montrent un maximum de réduction des AH dans un domaine de concentration situé entre 15 et 20 mg/L cela correspond a la dose optimale de coagulant.

Le graphe 8.7 illustre trois zones distinctes :

- Déstabilisation (neutralisation de charge),
- Optimum,
- Restabilisation (inversion de charge).

Tableau 8.9 Jar-test pour la solution d'AH pour pH=5.

Concentration (mg/L)	5	10	15	20	25	30
% R	9.70	13.06	27.98	25	19.03	14.55

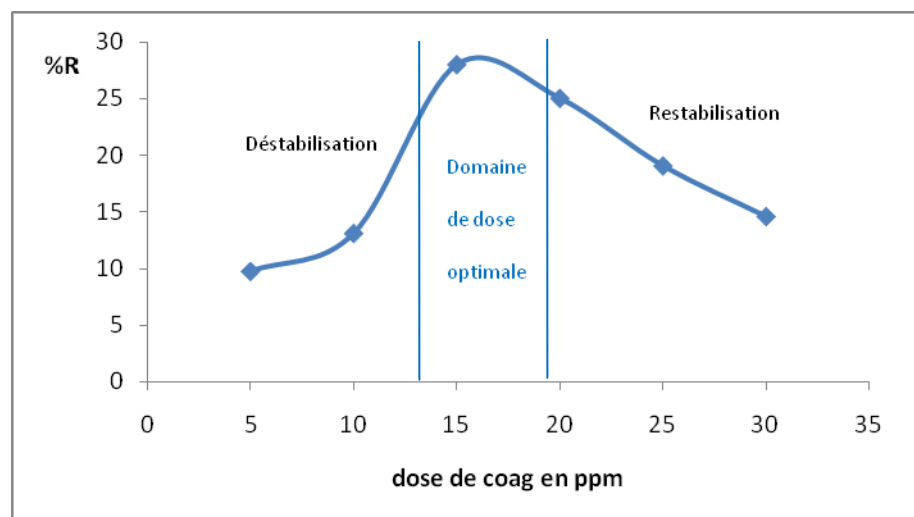


Figure 8.13 %R des AH en fonction de la dose du coagulant

- Vérification de la loi de Faraday

On peut évaluer la masse d'Al libérée par l'anode en appliquant la loi de Faraday

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

$$I = 64.6 \text{ mA} \quad t = 45 \text{ min} \quad M = 26,9815 \text{ g mol}^{-1} \quad n = 3 \quad F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

D'où m=16,10 mg

Il est à noter que la concentration optimale obtenue est très comparable à celle obtenue par EC correspondant à la masse d'aluminium libérée en solution.

8.2.2. Cinétique d'électrocoagulation

A partir des résultats présentés dans le tableau, on observe entre t=15mn jusqu'à t= 45 min une augmentation du pourcentage de réduction des AH jusqu'à atteindre un optimum de 29,72% à t=45 min, puis une forte chute du rendement évaluée à 6,75% à partir de ce temps à t=60min, cela s'explique par le phénomène de déstabilisation des floes.

Tableau 8.10 Effet du temps d'EC de la solution d'AH, pH =5, d =1 cm

$t_R(\text{min})$	$I(\text{mA})$	m_{Ai}	m_{Af}	m_{Ci}	m_{Cf}	%R
15	67,1	26,3839	26,3893	24,9417	25,9392	7,30
30	62,6	26,4054	26,4005	25,9303	25,9402	21,89
45	64,9	26,2389	26,2384	25,9607	25,9611	29,72
60	60,9	26,1138	26,0425	25,7547	25,7244	6,75

8.2.3 L'effet de la distance inter-électrodes

Les résultats indiquent que le processus d'élimination est plus important à une faible distance (1cm) avec un rendement de 28,81 %.

Plus les électrodes sont proches plus la densité de courant augmente ce qui favorise la collision des bulles de gaz avec les floccs formés [116,121].

Tableau 8.11 Effet de la distance inter électrode sur l'EC de la solution d'AH pour pH= 5, et $t_{ec} = 45$ min

Distance (cm)	I(mA)	m_{Ai}	m_{Af}	m_{Ci}	m_{Cf}	%R
1	61,3	25,7176	25,7009	25,4900	25,5020	28,81
2	51,2	25,6784	25,6624	25,4712	25,4768	15,2

8.2.4 L'effet du gradient de vitesse

Les essais d'EC avec et sans agitation ont été effectués. Il apparait que la présence d'un gradient de vitesse modéré favorise l'apparition de floccs plus volumineux. Par conséquent les résultats obtenus en présence d'agitation suggèrent une meilleur efficacité sur la réduction des AH. L'abattement augmente de 27,74 % à 34,21 %.

Tableau 8.12 Effet de l'agitation sur l'EC de solution d'AH ,pH =5, d=1 cm et $t_{ec} = 45$ min.

Agitation	I(mA)	m_{Ai}	m_{Af}	m_{Ci}	m_{Cf}	%R
Sans gradient de vitesse	61,9	25,7420	25,7276	25,6981	25,7141	23,74
Avec gradient de vitesse modéré (100 tr/min)	60,3	25,7169	25,7022	25,6846	25,6986	29,52
Avec gradient de vitesse faible (60 tr/min)	62,4	25,6800	25,6646	25,5685	25,6712	34,21

Après examen de tous les résultats expérimentaux obtenus, il en ressort que les paramètres optimaux de l'EC sont :

- pH=5,
- Temps d'EC = 45 min,
- Distance inter-électrodes = 1 cm,
- Agitation très lente

Les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer sont comparés avant et après EC aux paramètres optimisés au préalable (tableau 8.13).

On note une très faible diminution de ces paramètres, après traitement de notre eau par électrocoagulation.

Tableau 8.13 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer avec AH, avant et après EC.

Solution	pH	Conductivité (mS/cm)	TDS (g/L)	Salinité (g/L)
Eau de mer+AH avant EC	5	53,5	33	35,8
Eau de mer+AH après EC	4,73	52,1	32,5	34,9

- Dosage du chlore :

Afin de vérifier s'il ya eu dégagement de chlore lors de l'opération d'électrocoagulation, des dosages de celui-ci ont été effectués en utilisant des pastilles de DPD (diéthyl paraphénylène diamine).

Les prélèvements de la solution électrocoagulée ont été pris à intervalles de temps de 5 minutes, allant de t=0 à t=45minutes (fin de la réaction).

Ce réactif sous forme de pastilles donne, par sa dissolution rapide dans l'échantillon d'eau à analyser, une couleur rosée, lorsqu'il est en présence de

chlore. Plus la concentration du chlore est élevée, plus la couleur s'accroît (du rose très pâle au rose très foncé)

Nous n'avons observé aucun changement de couleur, donc il n'y a pas eu de dégagement de chlore, d'autant plus que la tension appliquée aux bornes de la cellule d'électrocoagulation ne dépasse pas le 1 Volt, pour des intensités de courant de l'ordre de 60 mA.

8.3 Réduction des acides humiques par ultrafiltration

Les paramètres étudiés durant l'UF sont essentiellement la perméabilité de la membrane, le flux de perméation et l'indice de colmatage.

8.3.1. Etude de la perméabilité hydraulique

La mesure de la perméabilité hydraulique est un paramètre de suivi des performances hydrauliques des membranes.

Des tests de performance ont été réalisés pour la membrane d'UF afin de vérifier son intégrité et sa performance hydraulique.

Les résultats du test initial de la perméabilité à l'eau bidistillée pour les deux membranes vierges d'UF (5kDa et 0.5kDa) sont représentés dans la figure 8.14.

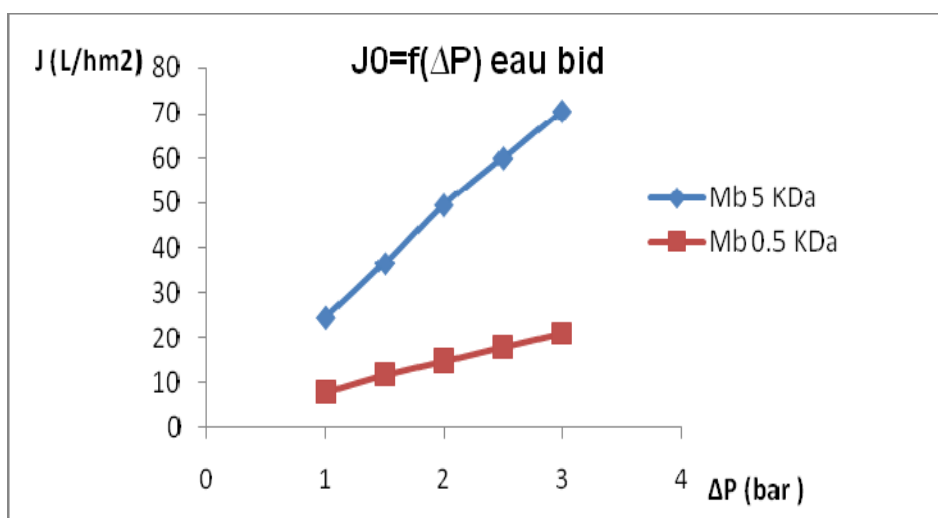


Figure 8.14 Evolution de la perméabilité hydraulique en fonction de la pression transmembranaire

Il apparait d'après la figure 8.14 que la perméabilité hydraulique augmente linéairement en fonction de la pression transmembranaire, ce qui rend bien compte de la loi de Darcy, qui traduit la proportionnalité du flux de perméation en fonction de la perte de charge.

8.3.2 Évolutions du flux de perméation en fonction du temps

Les essais d'UF ont été effectués sur deux membranes organiques de seuil de coupure 0,5 kDa (proche de la nanofiltration) en acétate de cellulose et à et 5 kDa (dans la limite inférieure de l'UF) en polyéthersulfone. Des solutions salines synthétiques et des eaux de mer réelles, dopées ou non à l'acide humique à une concentration de 5 mg/, ont été utilisées. Les pressions transmembranaires ont été fixé à 1 bar puis à 2 bars (figure 8.15 et 8.16).

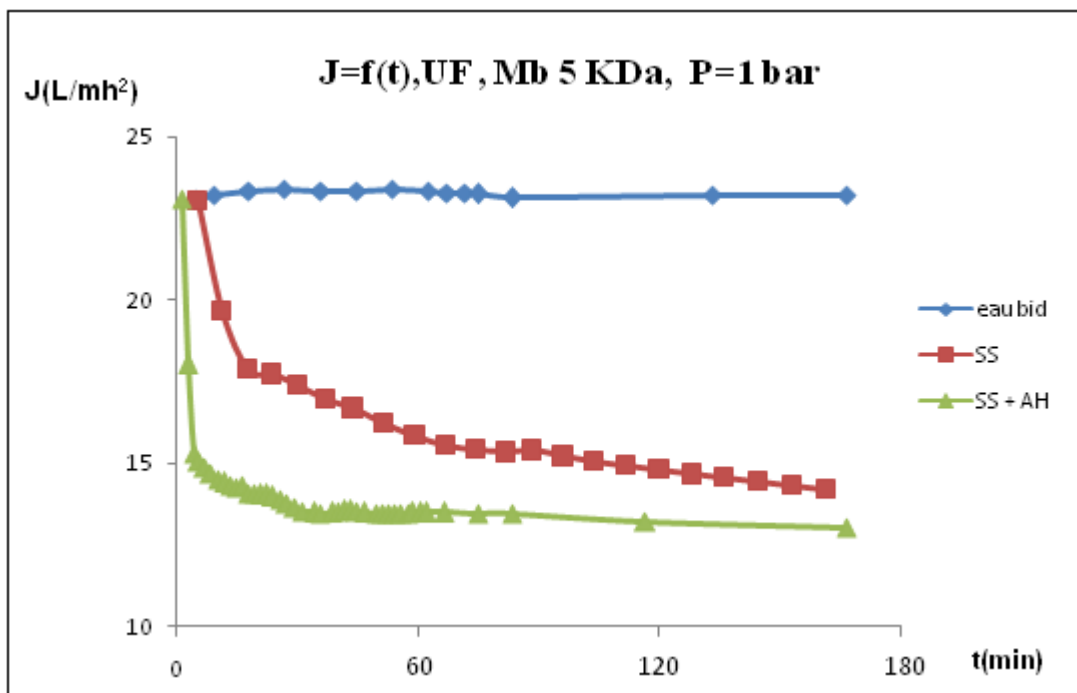


Fig 8.15 Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=1 bar.

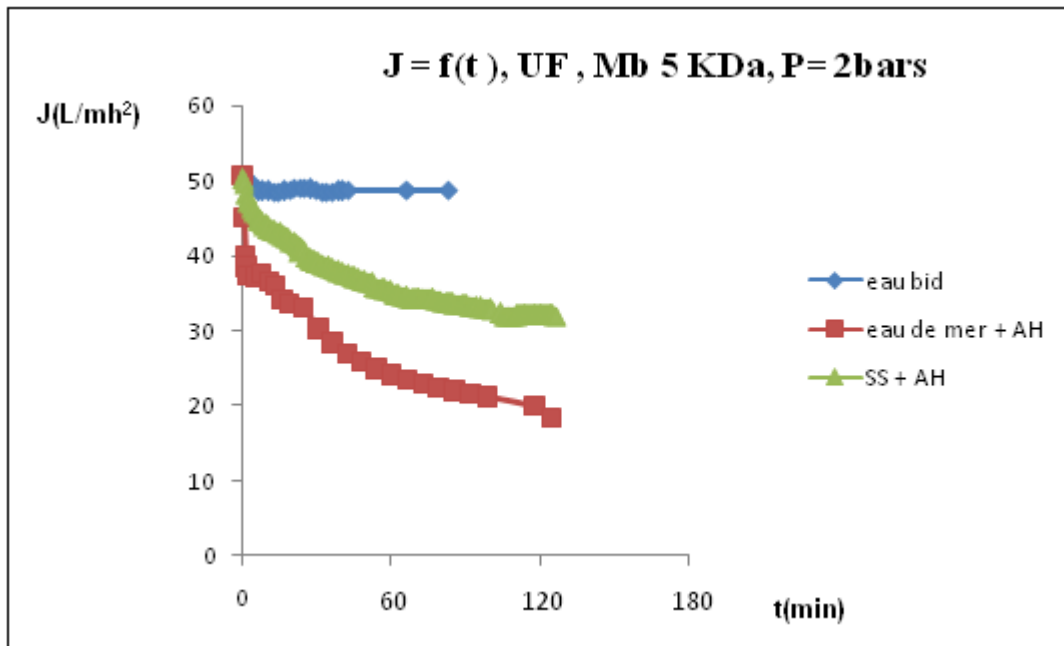


Figure 8.16 Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=2 bars.

Il apparaît que le flux de perméation d'une eau bidistillée reste constant tout au long de l'opération (figure 8.15). Ce qui correspond au flux de perméation de la membrane de 5 kDa pour une pression de 1 bar.

Par ailleurs, la perméation d'une eau synthétique à forte salinité, dopée avec des acides humiques à une concentration de 5 mg/L, révèle un fort pouvoir colmatant de celle-ci, décrit par une chute de perméation (d'environ 43,5 %) dès les premiers instants, pour atteindre par la suite un état quasi stationnaire autour de 13 L/h.m² observé pour l'eau saline synthétique dopée (Figure 8.15).

Les macromolécules organiques se déposent et s'accumulent sur la surface de la membrane, proportionnellement au volume de filtrat obtenu. Par conséquent il y a formation d'un gâteau qui limite considérablement la perméation.

Par ailleurs, l'augmentation de la pression transmembranaire ΔP , permet des flux de perméation proportionnels à cette dernière ($J = f(\Delta P)$). D'une manière abrupte, le dépôt sur la membrane peut être considéré comme incompressible.

A pression constante égale à 2 bars et pour des seuils de coupure différents, à savoir 0.5 kDa et 5kDa, nous remarquons que pour l'eau bidistillée, le flux de perméation pour la membrane de 5kDa est environ 3.5 fois plus grand que celui de la membrane 0.5 KDa (figure 8.14).

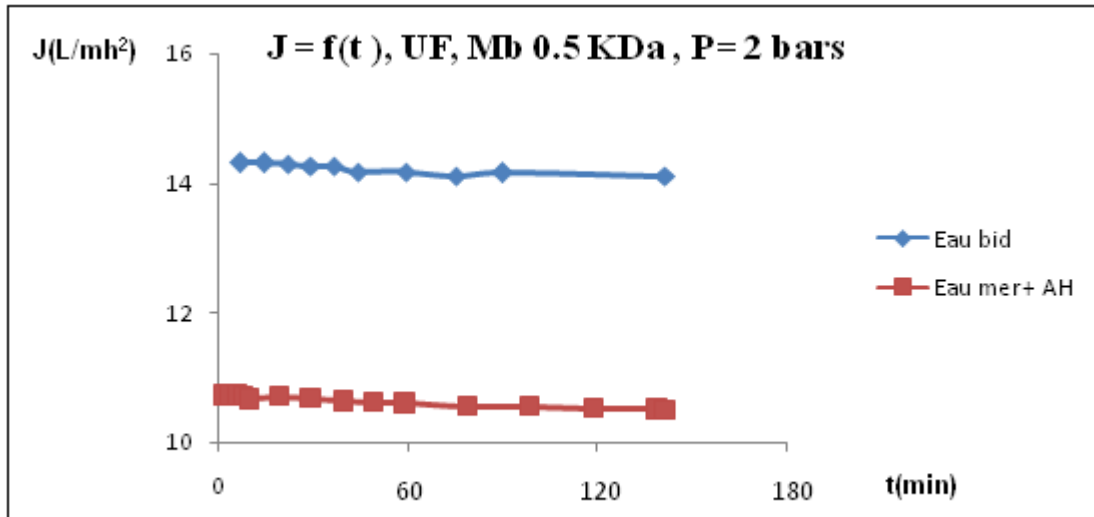


Figure 8.17 Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 0.5, P=2 bars

D'autre part, on remarque que pour une même pression, le seuil de coupure de la membrane, a une influence sur le colmatage de cette dernière (Figure 8.18).

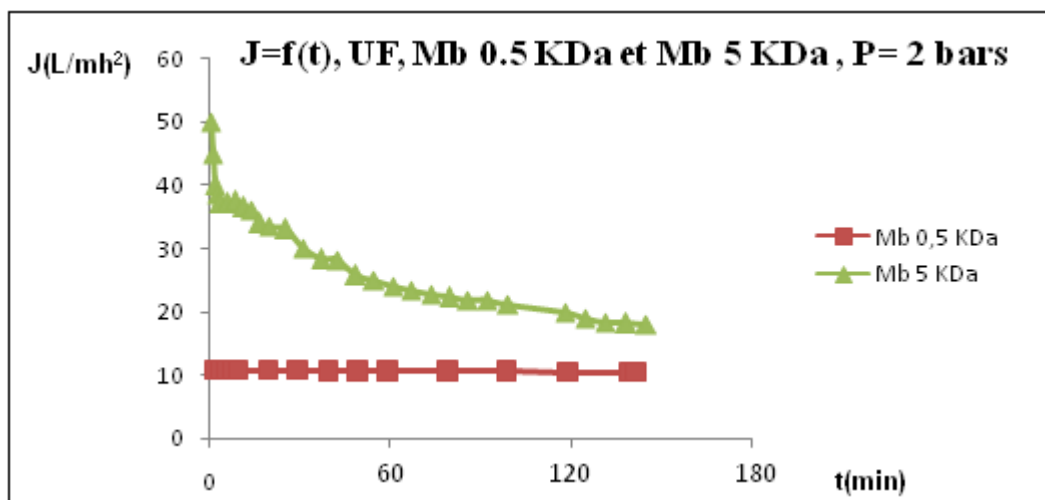


Figure 8.18 Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 0.5 et 5 kDa, P=2 bars

En effet, les flux de perméation sont plus importants lorsqu'on travaille à des seuils de coupure élevés. Pour la membrane 5 kDa, le flux initial est aux alentours de 50 L/hm² pour atteindre un état quasi stationnaire avec un flux d'environ 18 L/hm² (chute d'environ 64%).

Pour la membrane 0.5 kDa, le flux est constant et ne change pas dans le temps. Le gain de flux pour la membrane 5 kDa par rapport à la 0.5 kDa, est d'environ 80% au début de l'opération d'UF, pour se rapprocher des 42% quand l'état quasi stationnaire est atteint.

Ceci s'explique par le fait que le transfert de masse à travers la membrane 0.5 kDa est contrôlé par la perméabilité de la membrane et non pas par celle du dépôt. Autrement dit le dépôt offre une résistance très négligeable par rapport à celle de la membrane.

$$R_{\text{total}} = R_{\text{membrane}} + R_{\text{colmatage}}$$

Il est important de mentionner que les sélectivités des deux membranes vis à vis des acides humiques AH, sont pratiquement les mêmes, aux alentours des 90% pour la membrane 5 kDa et 100% pour la 0.5kDa. (Réduction de l'absorbance des solutions d'eau de mer dopée avec de l'acide humique après UF).

Tableau 8.14 % R des AH en fonction du seuil de coupure de la membrane, P= 2 bars

t(s)	50	500	1000	3500	5500	8500
% R 0,5 KDa	99.35	99.31	99.24	99.15	99.1	99.02
% R 5 KDa	90.21	90.16	89.90	89.86	89.79	89.72

Il est donc préférable de travailler avec la membrane 5kDa, puisque pour les mêmes pressions appliquées, des flux plus grands peuvent être traités.

Le colmatage réduit la productivité des membranes et donc concourt à augmenter les dépenses d'énergie, à accroître la fréquence des lavages et à réduire éventuellement la durée de vie des membranes.

Pour confirmer notre choix de membrane, des essais d'UF couplée à l'adsorption ont été effectués à une pression de 2 bars et 3 bars (Figure 8.19).

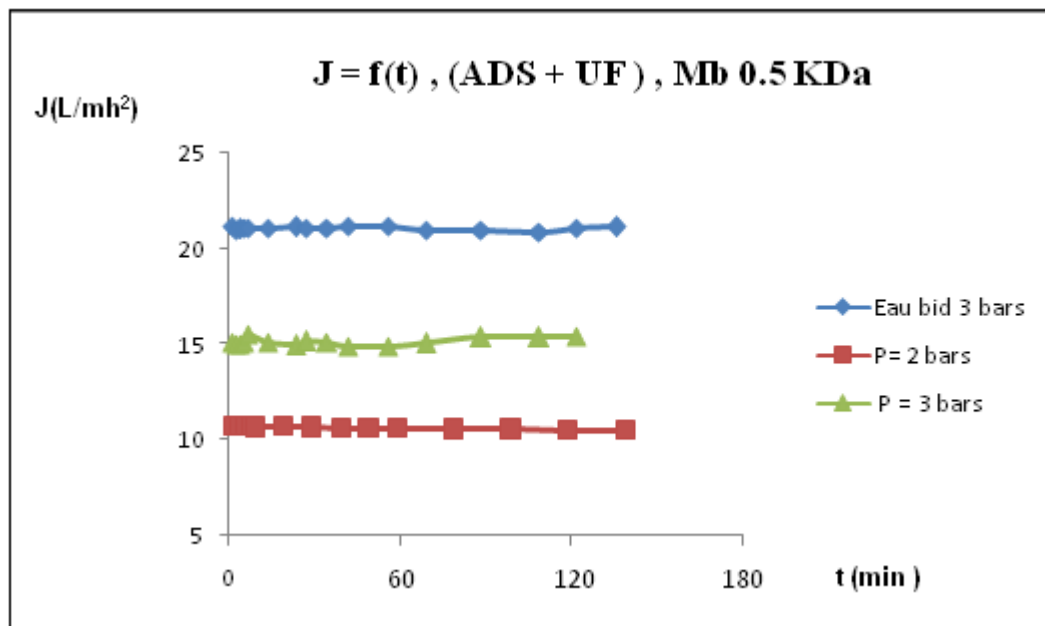


Figure 8.19 Evolution du flux de perméation en fonction du temps, Mb 0.5kDa

Nous remarquons que l'allure des courbes de $J=f(t)$ est la même dans tous les cas.

Une légère perte de flux (24 %) des les premiers instants est observée, pour rester constante tout au long de l'opération d'ultrafiltration et d'ultrafiltration couplée à l'adsorption.

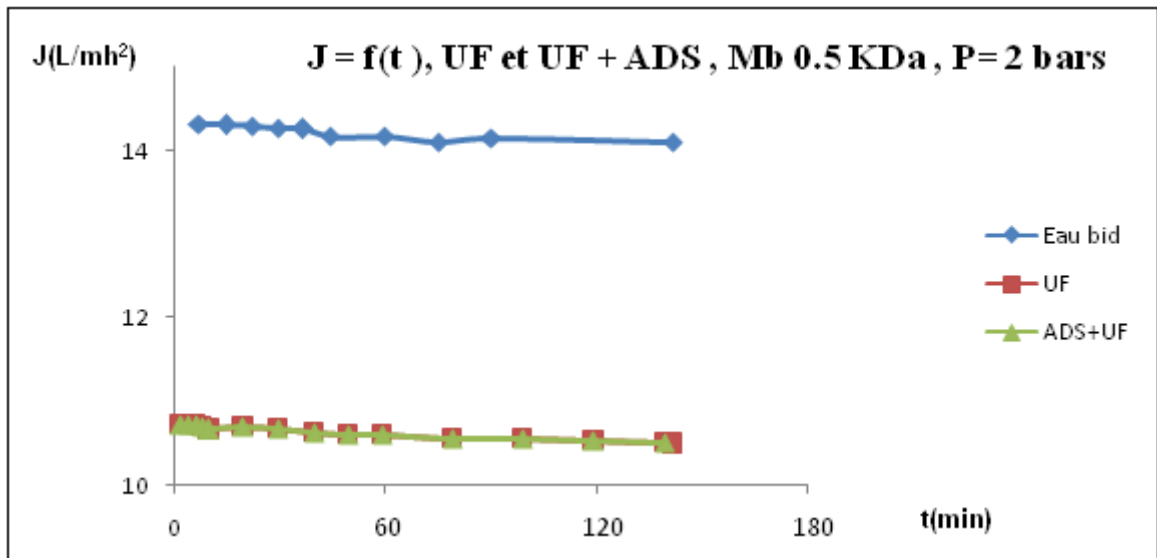


Figure 8.20 Evolution du flux de perméation en fonction du temps, Mb 0.5kDa, P=2bars

8.4 Réduction des acides humiques par Les procédés hybrides

Un renforcement de l'UF, a été réalisé après optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption et de l'électrocoagulation.

Les échantillons d'eau de mer dopée à l'AH, sont prélevés après 24 heures d'adsorption sur la Mont-CTAB, et 2h de décantation de la solution electrocoagulée. La membrane utilisée a un seuil de coupure de 5 kDa. La pression transmembranaire appliquée, est de 2 bars.

A travers la figure 8.21, il est à noter que d'une façon générale, les flux de perméation de l'eau de mer dopée, diminuent dès les premiers instants, pour atteindre un état quasi stationnaire, traduisant ainsi le colmatage occasionné au cours du transfert.

Dans le cas où l'eau prétraitée subit une UF, la perte de flux peut atteindre 63.76%.

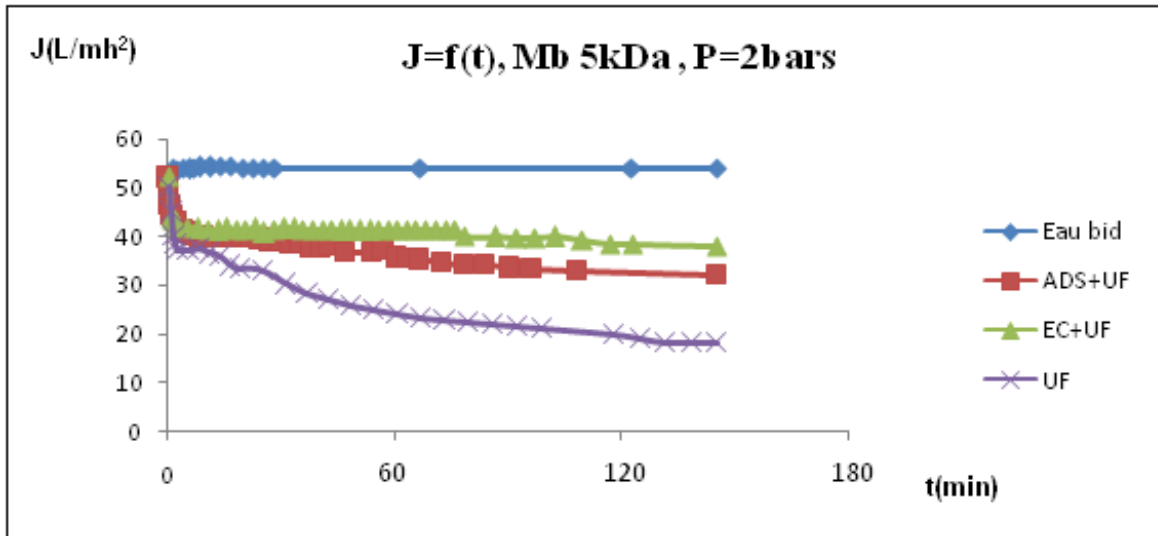


Figure 8.21 Evolution du flux de perméation en fonction du temps, Mb 5kDa, P=2bars

Le renforcement de l'ultrafiltration par adsorption sur une bentonite modifiée, permet d'améliorer substantiellement les flux de perméation à l'état quasi stationnaire, pouvant atteindre un gain de 45.85%, pour une sélectivité de la MO d'environ 98% (tableau 8.15).

Tableau 8.15 Réduction de l'absorbance des solutions d'eau de mer dopée avec de l'acide humique après traitement

t(s)	50	500	1000	3500	5500	8500
% R UF	90.02	89.14	90.18	90.05	89.86	90.08
% R AD+UF	98.54	98.38	98.22	98.09	98.104	98.03
% R EC+UF	98.35	98.21	98.16	98.11	98.08	98.12

D'autre part, le prétraitement de l'eau de mer par électrocoagulation couplée à l'ultrafiltration, permet une amélioration additionnelle à celle obtenue par le renforcement avec l'adsorption, permettant ainsi une amélioration non négligeable du flux de perméation (52.32%).

A ce propos, le colmatage de la membrane à la suite d'une adsorption, est plus prépondérant que celui obtenu par électrocoagulation.

En effet, en adsorption, le dépôt est constitué principalement de macromolécules d'AH (non adsorbées par la Mont-CTAB), équivalent à celui obtenu pour l'UF seule, mais en plus faible concentration.

Tandis que pour l'électrocoagulation, le dépôt sur la membrane est formé de microflocs. Ces derniers étant plus volumineux que les molécules d'AH seules, le dépôt est alors moins dense et plus large (figure 8.16).

a.



b.



c.



Figure 8.22 Colmatage de la membrane d'UF

a. Membrane propre ; b. Membrane après (EC + UF) ; c. Membrane après UF

8.5 Détermination de l'indice de colmatage (MFI-UF)

Afin de mieux se rendre compte du colmatage des membranes, la notion de MFI-UF est introduite. Cet indicateur est la pente de la zone linéaire de la relation entre t/V et V (Appendice C) :

$$t/V = \alpha + (\text{MFI-UF}) * V$$

Il est exprimé en (s/L^2) . Les MFI-UF sont calculés pour chaque procédé (figures 8.23 à 8.25).

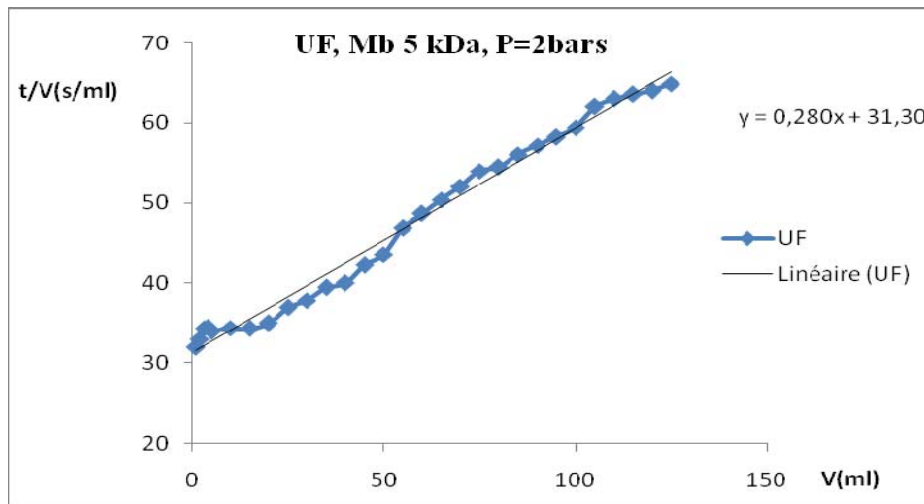


Figure 8.23 Représentation de t/V en fonction de V , membrane 5KDa, P=2 bars (UF SEULE)

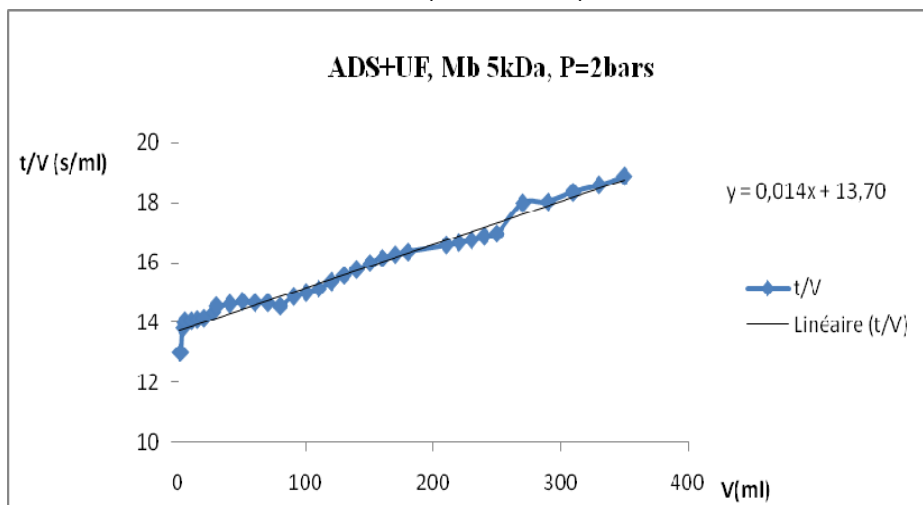


Figure 8.24 Représentation de t/V en fonction de V , membrane 5KDa, P=2 bars (ASD+UF)

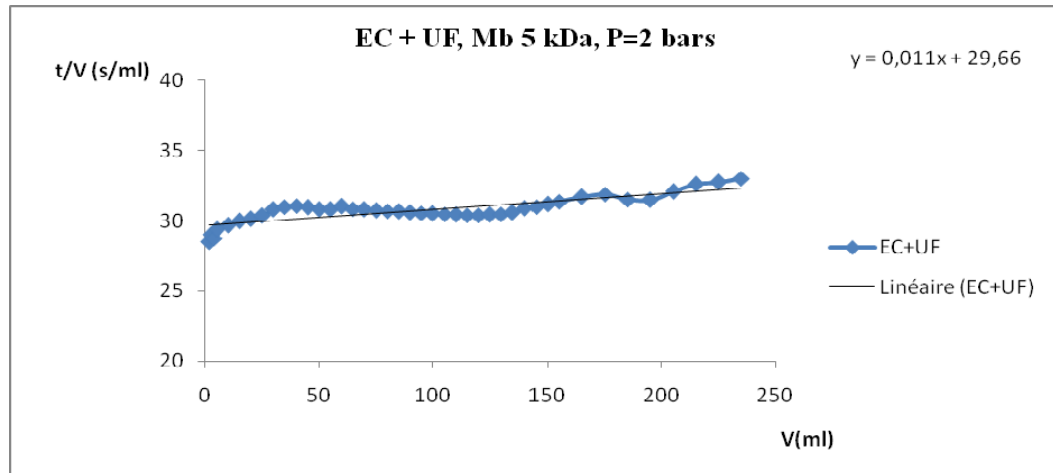


Figure 8.25 Représentation de t/V en fonction de V , membrane 5KDa, P=2 bars (EC+UF)

Il apparaît que d'après ces figures que la courbe $t/V=f(V)$ varie linéairement, traduisant ainsi la filtration sur gâteau et que le colmatage prépondérant est un colmatage en dépôt.

Les valeurs calculées du MFI-UF confortent les observations précédentes, vis-à-vis de la variation du flux de perméat, en fonction du temps.

UF seule: $280 \times 10^3 \text{ s/L}^2$

UF + Adsorption: $14 \times 10^3 \text{ s/L}^2$

UF + Electrocoagulation : $11 \times 10^3 \text{ s/L}^2$

Il est donc possible d'en déduire que l'UF couplée à l'électrocoagulation provoque le colmatage le moins important de la membrane.

Les acides humiques qui présentent des tailles moléculaires supérieures au seuil de coupure de la membrane utilisée, se déposent et provoquent ainsi une résistance supplémentaire au transfert de masse. Par conséquent le dépôt des AH entraîne vraisemblablement une modification de l'état de surface de la membrane (modification de la charge, de la rugosité de surface de la membrane et de la résistance totale).

Il est à noter que pour les caractéristiques physico-chimiques étudiées de notre solution saline (pH, conductivité, TDS et Salinité), restent relativement constantes avant et après l'UF.

Tableau 8.16 Essai UF (eau de mer +AH) membrane 5kDa, P=2bars

Solution	pH	Conductivité (mS/cm)	TDS (g/L)	Salinité (g/L)
Eau de mer+AH avant UF	5	51,6	31,9	33,4
Eau de mer+AH après UF	4,86	50,8	31,5	33,2

Il est donc préférable d'effectuer un couplage des deux procédés afin de diminuer le colmatage et de préserver la durée de vie des membranes (Figure 8.22).

Il est à noter que même après couplage des deux procédés (EC+UF), les caractéristiques physico-chimiques étudiées de notre solution saline (pH, conductivité, TDS et salinité) ne changent pas.

Tableau 8.17 Essai UF+EC (eau de mer +AH) membrane 5kDa, P=2bars

Solution	pH	Conductivité (mS/cm)	TDS (g/L)	Salinité (g/L)
Eau de mer+AH avant traitement	5	53,5	33,2	34,8
Eau de mer+AH après UF+EC	4,84	52,8	32,8	34,3

CONCLUSION

Cette étude a permis de se rendre compte des efficacités du prétraitement de l'eau de mer vis-à-vis de la matière organique. Dans un premier temps, l'ultrafiltration à travers des membranes de différent seuil de coupure a été considérée. Il est à noter que, les abattements de la matière organique contenue dans une eau à forte salinité sont supérieurs à 95%.

En revanche, cette forte sélectivité est accompagnée par des chutes des flux de perméat importantes, pouvant atteindre 64%. Des observations à l'œil nu font apparaître un dépôt en surface traduisant ainsi une filtration sur gâteau avec un colmatage en surface. La représentation de $t/V = f(V)$ permet de conforter ces observations par la détermination de l'indice de colmatage MFI d'une membrane en polyethersulfone qui est de l'ordre de $280 \cdot 10^{+3} \text{ s/L}^2$.

Le renforcement de l'opération d'ultrafiltration s'avère donc, nécessaire pour garantir une qualité standard de l'eau avec les mêmes sélectivités obtenues et des flux de perméat plus élevés. Cet objectif est atteint en réduisant le colmatage occasionné durant l'opération d'ultrafiltration, par un couplage à une adsorption sur une argile modifiée ou une électrocoagulation.

Pour le renforcement par adsorption, la synthèse d'un adsorbant pour l'élimination de la matière organique a été effectuée. Une purification d'une bentonite brute de la région de Maghnia, (bentonite brute) à laquelle un pontage à l'aluminium (Mont-PCBA), suivi d'une insertion d'un tensioactif cationique CTAB (Mont-CTAB) a permis de mettre en œuvre l'adsorbant utilisé.

Les résultats obtenus ont permis de constater que la Mont-CTAB, à un pH=5 permettait d'avoir une réduction des AH d'environ 40%, pour des temps d'équilibre aux alentours des 5 heures.

Dans une deuxième étape, une électrocoagulation en utilisant des électrodes à base d'aluminium a été étudiée. Le meilleur pourcentage d'abattement des acides humiques contenus dans une eau de mer dopée est au voisinage de 30%.

Afin de conforter le bon accord entre la masse d'électrolyte à base d'aluminium libérée par l'anode, avec la concentration optimale du coagulant (sulfate d'aluminium), des essais sur jar-test ont été effectués.

Des essais d'ultrafiltration, ont permis de constater que les taux de réduction des AH sont voisins de 90% pour la membrane 5kDa et de 100% pour la membrane 0.5kDa.

L'opération EC-UF se traduit par un colmatage de la membrane d'UF moins conséquent que celui obtenu par l'UF seule. En effet, la variation du flux de perméation dans le temps reste pratiquement constante après avoir atteint un état quasi stationnaire, suggérant ainsi un $MFI-UF=11.10^{+3} \text{ L/s}^2$ au lieu de $280 \cdot 10^{+3} \text{ L/s}^2$ pour une efficacité de l'abattement de la matière organique comparable. Un gain d'environ 55% a été observé en flux de perméation.

Pour ce qui est de l'opération de l'ADS-UF les mêmes phénomènes sont observés qu'en EC-UF. La membrane présente dans ce cas un $MFI-UF =14. \cdot 10^{+3} \text{ L/s}^2$ et une réduction des AH pouvant atteindre les 90%.

Au terme de ces résultats et des différentes observations, il apparait indubitablement que le renforcement de l'UF par EC est plus à préconiser que le couplage de l'UF par l'adsorption. En effet, pour un abattement de la MO comparable, une perte en flux de perméation légèrement meilleure (12%), une mise en œuvre technico économique du procédé est plus intéressante.

Les deux procédés d'EC et d'UF restent prometteurs en termes de réduction de la matière organique. D'autres études doivent être envisagés afin d'améliorer le pourcentage d'abattement de la matière organique, tel que :

- Changer la disposition des électrodes pour un meilleur rendement,
- Passer à l'UF tangentielle.

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Perméabilité d'une membrane
ADS	Adsorption
AH	Acides humiques
Al	Aluminium
Al ³⁺	Ion aluminate
Al(OH) ₃	Hydroxyde d'aluminium
C _{SA}	Concentration d'un soluté dans l'alimentation
C _{SP}	Concentration d'un soluté dans le perméat
Da	Daltons
EC	Electrocoagulation
HCl	Acide chlorhydrique
I	Intensité de courant
J _o	Flux de perméation initial
J	Flux de perméation
KDa	Kilo daltons
Mb	Membrane
MF	Microfiltration
MFI	Modified Fouling Index
MO	Matière organique
Mont-Na	Montmorillonite sodique
Mont-PCBA	Montmorillonite pontée à l'Aluminium
Mont-CTAB	Montmorillonite pontée au PCBA
NaOH	Hydroxyde de sodium
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
P	Pression
PES	Polyéthersulfone
pH	Potentiel hydrotimétrique
Q _{P0}	Débit de perméation initial
Q _p	Débit de perméation

R_m	Résistance hydraulique d'une membrane
S	Surface effective de la membrane
SC	Seuil de coupure
SDI	Standard Density Index
SH	Substances Humique
T	Température du fluide
TR	Taux de rétention
UF	Ultrafiltration
UP	Ultra pure
UV	Ultra violet
ΔP_m	Pression transmembranaire effective
%R	Taux de réduction

APPENDICE B

COURBES D'ETALONAGE

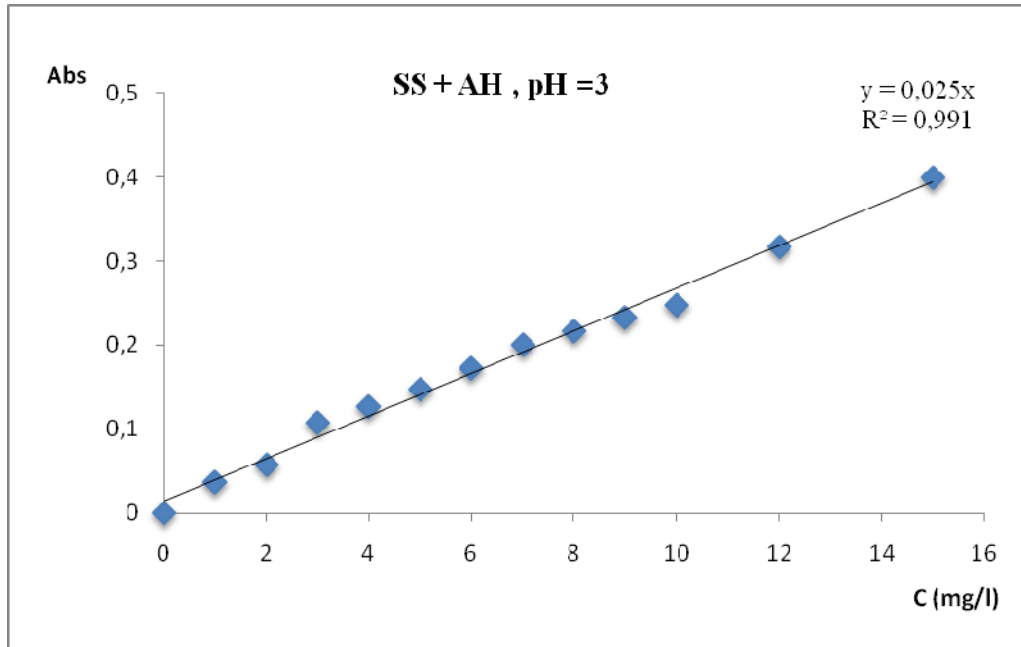


Figure B.1 Courbe d'étalonnage de la (SS+AH) à pH=3

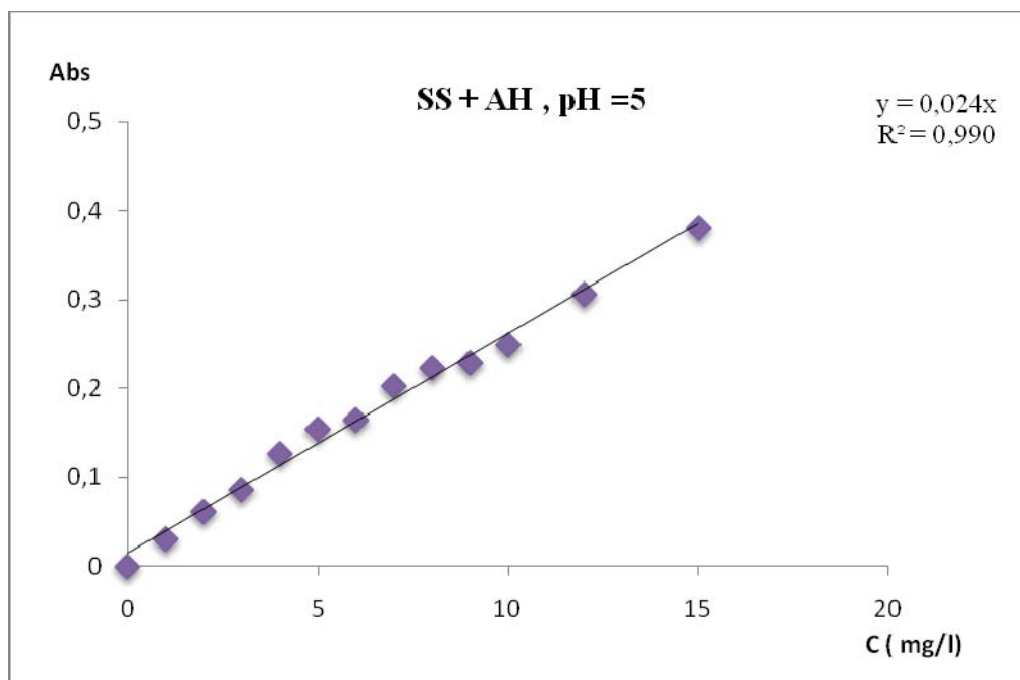


Figure B.2 Courbe d'étalonnage de la (SS+AH) à pH=5

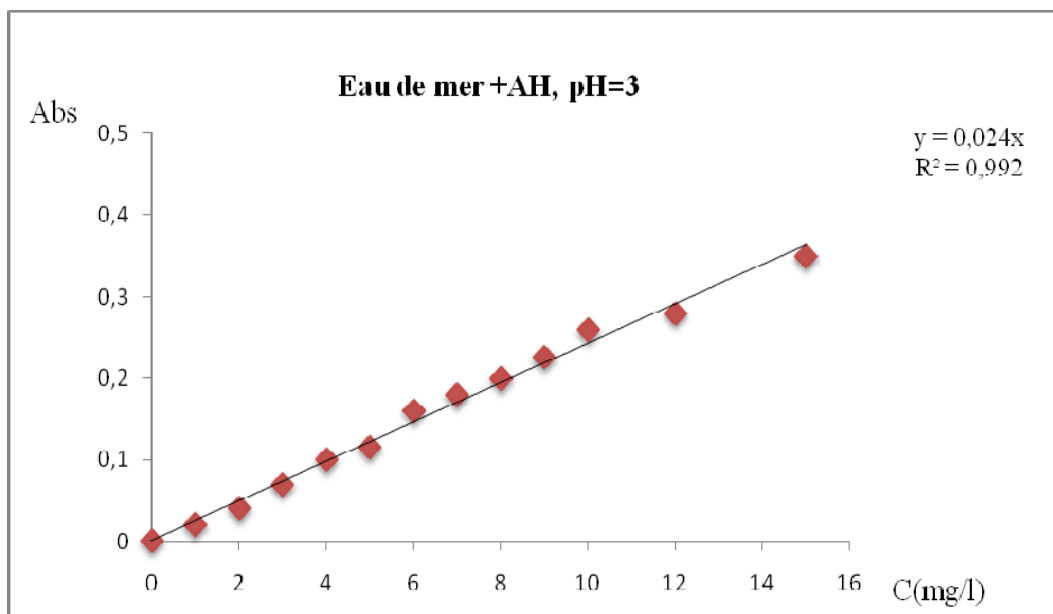


Figure B.3 Courbe d'étalonnage de (l'eau de mer+AH) à pH=3

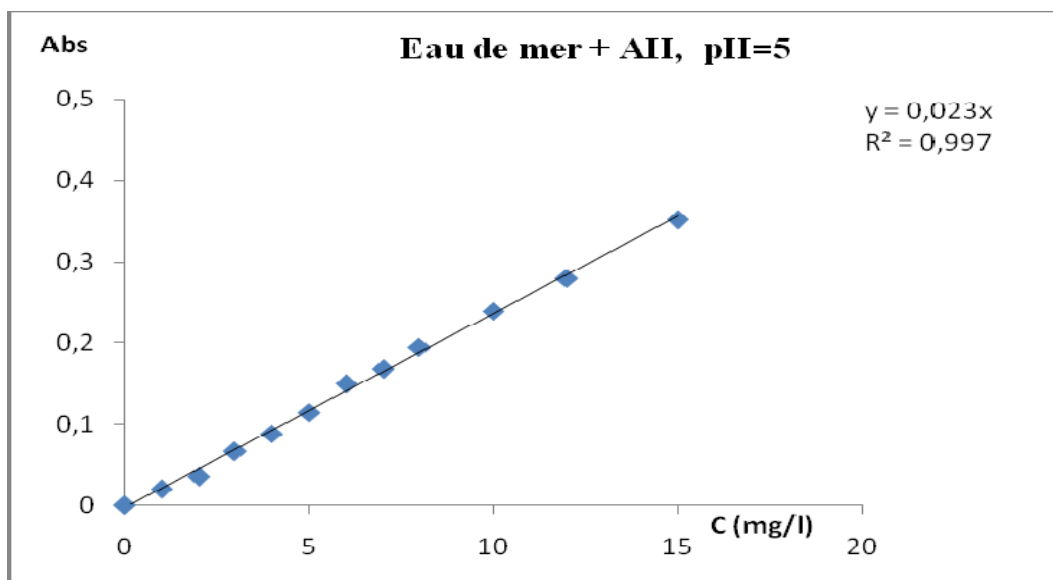


Figure B.4 Courbe d'étalonnage de (l'eau de mer+AH) à pH=5

APPENDICE C

t : temps d'UF (s)

V : Volume de perméat prélevé (ml)

J : flux de perméat (l/h.m₂) = V / t*S

S : surface de la membrane = 28.7 cm²

Tableau C.1 Eau bidistillée, membrane 0.5Kda, P=2 bars

t0	V0	t0/V0	J0(Mb 0,5)
423	5	84,6	14,30
877	10	87,7	14,30
1316	15	87,73	14,29
1759	20	87,95	14,26
2200	25	88	14,25
2656	30	88,53	14,16
3579	40	89,47	14,01
4508	50	90,16	14,22
5410	60	90,16	14,26

Tableau C.2 Eau bidistillée, membrane 5kDa, P=2bars

t0	V0	J0
90	1	54
175	2	53,5
257	3	53,9
343	4	53,8
434	5	53,98
507	10	54,22
691	15	54,3
841	20	54,57
1009	25	54,59
1184	30	54,16
1355	35	54,06
1524	40	54,07
1694	45	54,07
4000	50	54,07
7350	55	54,03
8700	60	54,01

Tableau C.3 Eau de mer +AH, (UF seule), membrane 5kDa , P=2bars

t(UF)	V(UF)	t/v(UF)	J(UF)
32	1	32	50
72	2	33	45
104	3	34,4	40
138	4	34,5	38,5
170	5	34	37,2
338	10	34,4	37,11
502	15	34,3	37,48
677	20	35	36,5
840	25	37	36
1006	30	37,2	34
1172	35	37,5	33,5
1518	40	37,95	33,05
1871	45	40	30,16
2214	50	42,5	28,32
2563	55	46,6	26,91
2918	60	48,63	25,79
3277	65	50,41	24,88
3646	70	52,08	24,08
4026	75	54	23,36
4400	80	54,5	22,8
4772	85	56,14	22,34
5150	90	57,22	21,92
5539	95	58,3	21,51
5944	100	59,44	21,1
7082	105	62	20
7494	110	63	19
7883	115	63,1	18,29
8303	120	63,2	18,23
8710	125	64	18,12

Tableau C.4 Eau de mer +AH, (ADS+UF), membrane 5kDa , P=2bars

t(ADS+UF)	V(ADS+UF)	t/V(ADS+UF)	J(ADS+UF)
13	1	13	52,29
26	2	13	48,48
42	3	13,78	46,45
56	4	13,95	45,56
72	5	14,03	44,23
147	10	14,05	42,97
230	15	14,07	41,24
320	20	14,13	40,78
435	27	14,35	40,13
509	30	14,53	39,78
585	40	14,62	39,84
735	50	14,7	39,55
879	60	14,65	39,74
1026	70	14,65	39,72
1164	80	14,55	39,74
1320	90	14,87	39,68
1473	100	14,98	39,44
1630	110	15,13	39,1
1789	120	15,35	38,76
1945	130	15,57	38,56
2100	140	15,76	38,41
2273	150	15,99	37,85
2431	160	16,15	37,72
2574	170	16,25	37,89
2820	180	16,35	36,88
3250	210	16,57	36,73
3420	220	16,66	37,12
3630	230	16,75	35,65
3801	240	16,86	35,46
3980	250	16,96	35,19
4350	270	17,98	34,57
4700	290	18,03	34,26
5033	310	18,35	34,17
5425	330	18,57	33,53
5762	350	18,86	33,46

Tableau B.5 Eau de mer +AH, (EC+UF), membrane 5kDa , P=2bars

t(EC+UF)	V(EC+UF)	t/V(EC+UF)	J(EC+UF)
27	1	27	52,18
57	2	28,5	44,01
87	3	29	43,25
115	4	28,75	43,62
147	5	29,4	42,01
316	10	29,67	41,79
481	15	29,97	41,59
650	20	30,13	41,32
796	25	30,35	41,23
944	30	30,78	41,59
1095	35	30,97	41,49
1242	40	31,05	41,45
1393	45	30,95	41,56
1539	50	30,78	40,75
1693	55	30,78	41,49
1861	60	31,01	41,65
2005	65	30,84	41,56
2155	70	30,78	41,49
2303	75	30,7	41,42
2455	80	30,68	41,29
2607	85	30,67	41,25
2752	90	30,57	41,19
2900	95	30,52	41,13
3048	100	30,48	41,19
3199	105	30,46	41,17
3345	110	30,4	41,24
3493	115	30,37	41,29
3645	120	30,37	41,29
3787	125	30,425	41,44
3940	130	30,46	41,38
4090	135	30,57	41,45
4249	140	30,87	41,32
4401	145	30,97	41,32
4560	150	31,15	41,26
4713	155	31,34	40,01
5190	165	31,68	39,87
5538	175	31,87	39,63
5827	185	31,49	39,82
6133	195	31,45	39,88
6570	205	32,04	39,13
7010	215	32,6	38,47
7364	225	32,72	38,32
8700	235	33	38,01

Tableau D .1 : Cinétiques d'adsorption pour la solution saline+AH, à un pH= 3

Temps(h)	0	0,5	1	2	3	4	5	6	24
Abs	0,150	0,132	0,116	0,111	0,109	0,105	0,10	0,100	0,100
%R	0	12	22,66	26	27,33	30	33,33	33,26	33,13
TDS	36 ,5	36,2	36,2	36,5	33,9	36,2	32,4	35	35,8
Cond ($\mu\text{Sm/cm}$)	56,8	56,7	56,7	57,1	53,0	56,5	50,6	54,7	54,0
pH	3	3,02	3,01	3,05	3,04	3,06	3,02	3,01	3,04

Tableau D .2 : Cinétiques d'adsorption pour la solution saline+AH, à un pH= 5

Temps(h)	0	0,5	1	2	3	4	5	6	24
Abs	0,162	0,13	0,114	0,107	0,098	0,095	0,091	0,091	0,091
%R	0	19,7	29,62	33,95	39,50	41,35	43,51	43,39	43,51
TDS	37,6	37,4	36,7	37,3	37,9	37,2	36,7	36,9	37,6
Cond ($\mu\text{Sm/cm}$)	58,6	58,8	57,2	58,5	59,3	58,5	57,3	57,7	58,9
pH	5	5,05	5,04	5,01	5,02	5,06	5,01	5,02	5,03

Tableau D .3 : Cinétiques d'adsorption pour eau de mer+AH, à un pH= 3

Temps(h)	0	0,5	1	2	3	4	5	6	24
Abs	0,150	0,131	0,126	0,119	0,11	0,105	0,101	0,102	0,101
R%	0	13,33	16	20,66	26,66	30	32,666	32	32,06
TDS	36,9	36,8	36,5	36,9	33,1	36,4	32,2	35,7	35,5
Cond ($\mu\text{Sm/cm}$)	56,6	56,5	56,4	57	53,9	56	50,7	54,6	54,5
pH	3	3,03	3,01	3,06	3,04	3,01	3,02	3,03	3,05

Tableau D .4 : Cinétiques d'adsorption pour eau de mer+AH, à un pH= 5

Temps(h)	0	0,5	1	2	3	4	5	6	24
Abs	0,162	0,141	0,132	0,121	0,107	0,092	0,096	0,0962	0,0963
R%	0	13,58	19,75	25,30	33,95	39,50	40,74	40,61	40,55
TDS	37,30	37	36,2	37,9	37,1	37,5	36,8	36	37,4
Cond (μ Sm/cm)	58,8	58,2	57,5	58,9	59,4	58,7	57,1	57,6	58,1
pH	5	5,04	5,02	5,03	5,08	5,02	5,04	5,03	5,04

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Copin-Montégut, G., "Chimie de l'eau de mer", Institut Océanographique, (1996)
2. Brown E., Colling A., Park D., Phillips J., Rothery D. et Wright J., "Seawater: Its composition, properties and behavior", The Open University, Second edition, (1997)
3. Baldock J.A, Masiello C.A., Gélinas Y. et Hedges J.I., "Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems", Marine Chemistry, n° 92, (2004), 39– 64
4. Brown J., Colling A., Park D., Phillips J., Rothery D. et Wright J., "Ocean chemistry and deep-sea sediments", The Open University, First edition, (1994)
5. Bolto, B.A. « Soluble polymers in water purification » Prog. Polym. Sci. 20, 6 (1995), 987-1041
6. Park, N., Kwon, B., Kim, S.-D. et Cho, J., "Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants", J. Memb. Sci. 275, (2006), 29-36
7. Yiantsios, S.G. et Karabelas, A.J., "An experimental study of HA and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing", Desalination 140, (2001), 195-209
8. Zouboulis, A.I., Chai, X.-L., Katsoyiannis, I.A., "The application of biofloculant for the removal of HA from stabilized landfill leachates", J. Enviro. Management 70, (2004), 35-41
9. Aouabed, A., "Extraction, caractérisation et aptitude à la coagulation-floculation de la matière organique naturelle des eaux du barrage de Keddara", Thèse de Doctorat d'Etat, Département de Génie des procédés, Université Saad Dahlab de Blida, (2004)
10. Amalay, M., "Evaluation De La Photodegradation Des Substances Humiques Aquatiques", Mémoire de Maîtrise En Ressources Renouvelables Uuniversité du Québec, (1994)
11. Kochany, J., Smith, W., "Application of humic substances in environmental remediation ", WM Conférence, Canada, (2001)
12. Sie-lie, J.-M., Lartiges, B.S., Kayem, G.J., Hupont, S., Frochot, J.C., "Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment", water research, (2007)

13. Guo L, Lehner J.K, White D.M., Garland D.S., "Heterogeneity of Natural Organic Matter from the Chena River, Alaska", *Water Research* 37, (2003), 1015-1022
14. Thurman E.M. and Malcolm R.L., "Preparative isolation of aquatic humic substances", *Environ. Sci.Technol.* 15, (1981), 463-466
15. Bolto, B.A., "Soluble polymers in water purification", *Prog. Polym. Sci.* 20, 6, (1995), 987-1041
16. Buffle, J., "Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux", *techniques et sciences municipales*, V. 72, n°1, (1977), 3-10
17. Übner, M., Lepane, V., Lopp, M. et Kaljurand, M. " Electrophoretic aggregation of HA", *J. Chromatography, A* 1045, (2004) 253-258
18. Alvarez-Puebla, R.A., Goulet, P.J.G. et Garrido, J.J., "Characterization of the porous structure of different humic fractions", *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 256, (2005), 129-135
19. Eyheraguibel, B. " Caractérisation des SH biomimétiques – Effets sur les végétaux", Thèse de Doctorat, Toulouse, France (2004)
20. Jean-Claude, T., "Une revue bibliographique des principaux mécanismes pédogénétiques pour caractériser le rôle du bois raméal fragmenté (BRF) dans le processus d'humification", Thèse de Doctorat, Département des Sciences du Bois et de la Forêt, Université Laval, Québec, (1996)
21. Grinhut, T., Hadar, Y. et Chen, Y., "Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms", *Fungal biology reviews*, (2007), pp.179-189
22. Eyheraguibel, B. "Caractérisation des SH biomimétiques – Effets sur les végétaux ", Thèse de Doctorat, Toulouse, France, (2004)
23. Bailly, J.R., "Structure des substances humiques et le rôle des micro-organismes dans leur formation ", Thèse de doctorat d'état, n°1205, Université Paul Sabatier de Toulouse, (1985)
24. Senesi And Brunetti, "characteristics of aquatic humic substances in naturel water synchronous and derivative synchronous fluorescence spectrum", (1996)
25. Jean-Claude, T., "Une revue bibliographique des principaux mécanismes pédogénétiques pour caractériser le rôle du bois raméal fragmenté (BRF) dans le processus d'humification", Thèse de Doctorat, Département des Sciences du Bois et de la Forêt, Université Laval, Québec, Canada, (1996)
26. Duchaufour P. et Jaquin, "humification et écologie", *Cah O.R.S.T.O.M., sér.Pédol*, v.4, pp.382-385

27. Huang, P.M., Schintzer, M., "Interaction of soils minerals with natural organic and microbes ", Soil Sci.Society of America Inc, Madison, Wisconsin, USA, (1986)
29. Fabien, T., " Etude potentiométrique des propriétés acido-basiques et de complexation d'acides humiques d'origine différente avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} ", Thèse de Doctorat, Faculté de van de Wetenschappen, Université de GENT, (2003)
30. Stevenson, F.J., "Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter". *In* Stevenson FJ, editor. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York, (1982)
31. Duchaufour P. et Jaquin, "humification et écologie", Cah O.R.S.T.O.M., sér.Pédol, v.4, pp.382-385
32. Grinhut, T., Hadar, Y. et Chen, Y., "Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms", Fungal biology reviews, (2007), pp.179-189
33. Glaser, H.T. et Edzwald, J.K., "Coagulation and direct filtration of HS with polyethylemine ", *Env. Sci. Tech.* 13, 3, (1979), 299-305
34. Thurman, E.M., Wershaw, R.L., Malcolm, R.L. et Pinckney, D.J. « Molecular size of aquatic HS » *Org. Geochem.*, 4, (1982), 27-35
35. Achour, S., " La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques", Thèse de Magister, École Nationale Polytechnique d'El-Harrach, (1992)
36. Chadik, P.A. et Amy, G.L. « Molecular weight effects on THM control by coagulation and adsorption », *J. Environ. Eng.* 113, 6, (1987), 1234-1248
37. Moriguchi, T., Yano, K., Nakagawa, S. et Kaji, F. " Adsorption of aquatic HS on hydroxyapatite in water " ,*Phosphorus Res., Bulletin* 18, (2005) ,83-92
38. Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S. et Gad, H.M.H., « A study of the factors affecting the removal of HA by activated carbon prepared from biomass material » *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 235, (2004), 1-10
39. Tardy, Y., Gueddadi, M., Fritz, B., « Equilibres physico-chimique entre l'eau et les minéraux des argiles. Activité de l'eau et des ions en solution, colloque-bilan , « Interaction solide liquide dans les milieux poreux », (1985), 19-32
40. Lambert A. " L'argile, petites particules, grands effets", Cédra informe, n°31, (déc 1997-avril 1998) , 6-18

41. Velde, «Origin and mineralogie of clays. Clays and the environment Springer"., (1995)
42. Y.Tardy "Equilibres phisico-shimiques entre l'eau et les minéraux des argiles.Domaine de stabilité des argiles" ,Colloque bilan "Interractions solide-liquide dans les milieu poreux", (1988), pp 3-18
43. Charlet L. & Schlegel M. " La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface eau/particule" , C.R. Acad. Agric. Fr., Vol. 85 (2), (1999), pp 7-24
44. Foucault A. & Raoult J.F., « Dictionnaire de géologie », 3ème édition, Masson, Paris, (1992)
45. Jasmund, K., Lagaly. G., «Ton-minerale und Tone. Strukturen,Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», Steinkopff Verlag,Darmstadt, (1992)
46. Eslinger and Peaver, "Critères de classification des phyllosilicates", Cours argiles, (1988)
47. V.Fornes,C. De la calle,H.Suquet et H.Pezerat, "Clay minerals" , Vol 15,N°4, (1980) , pp 399
48. Shen M. J. and Rich C. I. «Aluminum fixation in montmorillonite», Soil Sci. Soc.Am.Proc.,V.. 26,, (1962), pp.33-36
49. Grimm, E.R; « Applied clay mineralogy » Mc. Graw hill.Book Company Inc, (1953)
50. Tardy, Y., Gueddadi, M., Fritz, B., « Equilibres physico-chimique entre l'eau et les minéraux des argiles. Activité de l'eau et des ions en solution, colloque-bilan , « Interaction solide liquide dans les milieux poreux », (1985), 19-32
51. Boumahdi.N "Etude de l'influence de l'ajout du Tungstene danc une Monmorillonite ponté' par TiO_2 sur l'élimination photocatalytique du pentachlorophenol dans l'eau " Thèse de magistère , (Avril 2008), Blida
52. Doutharenko, F., « Hydrophile des argiles et des minéraux argileux » USSR P-202, (1961)
53. Tardy, Y., Kehres, A et Rico, R., « Equilibre physico-chimique entre l'eau et les minéraux des argiles : échanges cationiques, hydratation et gonflement » colloque-bilan « Interaction solide liquide dans les milieux poreux », (1985), 33-48
54. Wakim J, «Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses» T h è s e doctorat de l'école nationale supérieure des mines de paris.France, (2005)

55. Tardy, Y et Garrels, R.M., « A method for estimating the gibbs free energies of formation of layer silicates. *Geochimie casmochimi Acta*, V. 38, (1974), 1101-1116
56. Tardy, Y., Gueddadi, M., Fritz, B., « Equilibres physico-chimique entre l'eau et les minéraux des argiles. *Activité de l'eau et des ions en solution, colloque-bilan*, « Interaction solide liquide dans les milieux poreux », (1985), 19-32
57. Holtz R. D et Covacs W.D, «*Introduction à la géotechnique*», Edition de l'école polytechnique de Montréal., (1996)
58. Arabi, M., Djilali Merzoug, A, «Etude de la stabilisation chimique par les sels de deux argiles gonflantes de la région Tlemcen», PFE de Université Abou - bakr Belkaid,Tlemcen, (2003)
59. Ben Djama, A., « Etude des bentonites Algériennes application à la décoloration des huiles » Thèse de magister ENP, (1981)
60. Bouras,O., « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2003)
61. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N. "Pillared clays and pillared layered solids", *Pure Appl. Chem.*, 71, (1999), 2367-2371
62. Sapag K., Mendioroz S. "Physicochemical and Engineering Aspects. *Colloids and Surfaces*", 187-188, (2001)- 141-149
63. Kloprogge J.T., Evans R., Hickey L., Frost R.L., "Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia)", *Applied Clay Science*, 20 , (2002), 157–163
64. Gil A., Vicente M.A., "Microporous and Mesoporous Materials", 34, (2000), 115-125
65. Sychev M., Shubina T., Rozwadowski M., Sommen A.P.B., De Beer V.H.J., Van Santen R.A. " *Microp. Mesop. Mater*", 37, (2000), 187-200
66. Balci S., Gokcay E. (2002)- " *Mater. Chem. And Phys*". 76, 46-51
67. Fetter G., Tichit D., Menorval L.C., Figueras F., " *Applied Catalysis A: General*", 126, (1995), 165-176
68. Lahodny S., Khalaf H. (1994)- " Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. " *Appl. Clay Sci.*, 8, 405-415
69. Brindley G. W., Semples R. E., "Preparation and properties of some hydroxylaluminum beidellite ", *Clay. Miner*, 12, (1977), 229-237

70. Maes, N., Heylen, I., Cool, P; Vansant, E.F., « The relation between the syntheses of pillared clays and their resulting porosity » *applied clay science*, V12, (1997), 43-60
71. Burch, R; Warburton, C.I., « Zr-containing pillared interlayer clays » *J.Catal*, n°97, 503, (1986)
72. Johnson, J.W., Brody, J.F., Alexander, R.M., Yacullo, L.N., et Kelin, C.F., "chem. Mater", n°5, (1993), 36-42
73. Khalfallah , L.B, Ghorbel, A., Tichit, D., Chiche, B, Dutartre, R et Figueras, F., « Synthesis and characterization of titanium pillared montmorillonites »; *Microporous mater*, n°2, (1994), 525-535
74. Stathopoulos V.N., Ladavos A.K., Kolonia K.M., Skaribas S.P., Petrakis D.E., Pomonis P.J., "Microp. Mesop. Mater", 31, (1999), 111-121
75. Bahranowski K., Kielski A., Serwicka E.M., Wisla-Walsh E. Wodnicka K., "Microp. Mesop. Mater", 41, (2000)- 201-215
76. Fetter G., Tichit D., Menorval L.C., Figueras F. " Applied Catalysis A: General", 126, . (1995), 165-176
77. Gardner E.A., S. K. Yun, T. Kwon, T.J " Pinnavaia Applied Clay Science", 13, (1998)- 479-494
78. Flego C., Galasso L., Millini R., Kiricsi I. "Applied Catal. A: General", 168, (1998), 323-331
79. Lee S.H., Song D. I., Jeon Y.W. "An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite". *Environ. Technol*, 22, (2001), 247-254
80. Barrault J., Bouchoul C., Echachoui K., Srasra N. F., Trablsi M., Bergaya, F., "Catalytic wet peroxide (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays". *Appl. Catal. B: Environ*, 15, (1998), 269-274
81. Khalaf, H ; Bouras, O ; Perrichon, V ; « Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfact modified Algerian bentonite », *microporous mater*, V.8, (1997), 141-150
82. Lang, G., « Les tensioactifs » *Informations chimie, France (paris)*, n°146,119-126, (1975)
83. Le Cloirec, P., « Les composés organiques COV », (1998)
84. Giles, C.H., Pdsilva, A. and Easton, A.J, "Colloid", V .47, (1974) pp.775-765
85. Weber, W.J, Voice, T.C., et Jodellah, A., « Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics », *J. Am. Wat. Works. Assoc*, V.75, n°12, (1983), 612-619

86. Picard, T., "Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation", thèse de doctorat, universités de Limoges (2000)
87. N. Mameri, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, D.L. Piron, Y. Yahiat, "Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes", *Sep. Purif. Technol.* 24, (2001), 113–119
88. Kobya, M., Orhan Taner Can, Bayramoglu M., "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty, Gebze, Institute of Technology, Turkey, *Journal of Hazardous Materials B100*, (2003), 163–178
89. Martell, O., "Spécification de l'aluminium dans les sols forestiers acides et les eaux de surface soumis aux dépôts atmosphériques acides : significations pédogénétiques et implications toxicologiques", Université de Nancy I, (1990), 216 p
90. Driscoll, C. T., Lehtinen, M. D., and Sullivan, T. J., "Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack", *Water Resources Res.*, 30, 297-306, (1994)
91. Benajah, M., "Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift", Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2007)
92. Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R., "The emergence of membrane in water and waste water treatment, water treatment membrane process, chap 1, Mc Graw Hill New York, (1996), pp10
93. ADEME/DABEE, "Les techniques membranaires à gradient de pression", Département industrie et agriculture, (2006)
94. Aptel P., Buckley C. A., "Water Treatment Membrane Process", McGraw-Hill (1996)
95. Espinasse, B., « approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes: flux critique et colmatage », thèse de doctorat, Toulouse, Décembre, (2003)
96. Pontie M. et Coll., "Les techniques séparatives à membranes-Théorie, applications et perspectives", Paris: Union Internationale pour les applications de l'électricité, 2001 ,212 p
97. Harrlekas., F., "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile" , Thèse de doctorat de l'Université de CADI AYYAD de Marrakech et de l'Institut national polytechnique de Lorraine, (2008)

98. Belfort, G., Davis, R.H, Zydney A.L., "The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration" , *Journal of Membrane Science* 96, (1994), 1-58
99. Laborie, S., "Décolmatage de membranes d'ultrafiltration par un écoulement intermittent gaz-liquide –Application à la production d'eau potable", thèse INSA de Toulouse, (1998)
100. Hermia , J, " Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law non – newtonian fluids", In *Institut of Chemical Engineers*, vol 60, no.3, (1982) 183-187
101. Fane A.G, Hodgson P.H, Leslie.G, Fell.G, Franken. A ,Chen. V et Liew. K "Strategies to minimize fouling in the membrane processing of biofluids",In *frontiers in bioprocessing II*, RN 19 eds, TODD P, Sirkar. K and Bier. M.ACS series, (1992)
- 102 Schippers J. C. et Verdouw J., "The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water", *Desalination* 32 (1980) 137-148
103. Boerlage S. F.E., Kennedy M. D., Bonne P. A.C., Galjaard G. et Schippers J. C., "Prediction of flux decline in membrane systems due to particulate fouling", *Desalination* 113, (1997), 231-233
104. Pearce G. K., Talo S., Chida K., Basha A., et Gulamhusein A., " Pretreatment options for large scale SWRO plants: case studies of UF trials at Kindasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain", *Desalination* 167, (2004), 175-189
105. Zermane, F., Naceur, M. W., Cheknane B. et Messaoudene N. A., "Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater", *Desalination* 179, (2005), 375-380
106. Tansakul, C., "Procédés hybrides à membrane pour le traitement d'eau de mer avant osmose inverse",Thèse de doctorat, Toulouse, (2009)
107. Bouras, O., « Synthèse et caractérisation des Montmorillonites pontées à base de bentonites Algérienne », Thèse de magistère, Université SAAD DAHLEB de Blida, (1992)
108. Karichoff, S.W., Brouwn, D.S., Scott, T.A, "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments", *Water Res*, V. 13, (1979), 241-250
109. Hong, S, Elimelech, M., « Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes J, *Membr. Scien*, V. 132, (1997), 159-181
110. Yuan, W.; Zydney, A.I; « Humic acid fouling during microfiltration J, *Membr Scien*, V. 157, (1999), 1-12

111. Stumm, W; Morgan, J.J; « Aquatic chemistry-Chemical equilibria and rates in natural Water, 3rd ed, Wiley et Sons, Inc; (1996)
112. Juker, C; Clark, M.M; « Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes; J.Membr.Sci V. 97, (1994), 37-52
113. Rashid, M.A; «Geochemistry of marine humic compound»; spring, New York, (1985)
114. Faust, S.D., Aly, O.M., « Adsorption processes for water treatment», Butterworth publishers, (1987)
115. Jinming, D., Jianhui, W., Nigel, G., Francis, W., «Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions », Desalination, 150, (2002), 1-14
116. FENG Qi-yan, LI Xiang-dong, CHENG Yu-jie, MENG Lei, MENG Qing-jun., "Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation, " J China Univ Mining & Technol (2007), 17(4): 0513 – 0515
117. Zhong Lian Yang, Bao Yu Gao, Qin Yan Yue, Yan Wang ., "Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid–kaolin synthetic water“, Journal of Hazardous Materials ,Volume 178, Issues 1-3, (2010), P 596-603
118. Jinming, D., Jianhui, W., Grahant, N., Wilson, F., "Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions“, Desalination, Volume 150, Issue 1, 2002, Pages 1-14
119. Achour, S., Guesbaya, N., "Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques“, Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface LARHYSS, Université de Biskra, Biskra, Algérie
120. Cheknane, O., "Coagulation et floculation de l'eau de mère en lit fluidisé“, Mémoire de Magister, Génie des procédés, Université Saad Dahlab Blida , (2005)
121. Ghernaout, D., "Elimination des substances humiques et des germes indicateurs de contamination bactériologique par électrocoagulation assistée d'un traitement magnétique de l'eau“, thèse de doctorat, Université Saad Dahlab de Blida, (2008)